

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-513998

(P2004-513998A)

(43) 公表日 平成16年5月13日(2004.5.13)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C O 8 F 136/08	C O 8 F 136/08	4 J O 1 5
C O 8 F 4/54	C O 8 F 4/54	4 J 1 0 0
C O 8 F 4/608	C O 8 F 4/608	4 J 1 2 8

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 53 頁)

(21) 出願番号	特願2002-541966 (P2002-541966)	(71) 出願人	599093568
(86) (22) 出願日	平成13年10月29日 (2001.10.29)		ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン
(85) 翻訳文提出日	平成15年5月13日 (2003.5.13)		フランス エフ-63000 クレルモン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/012489		フェラン リュー プレッシュ 23
(87) 国際公開番号	W02002/038635	(71) 出願人	599105403
(87) 国際公開日	平成14年5月16日 (2002.5.16)		ミシュラン ルシエルシュ エ テクニ-
(31) 優先権主張番号	00/14677		ク ソシエテ アノニム
(32) 優先日	平成12年11月13日 (2000.11.13)		スイス ツェーハー1763 グランジュ
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		パコ ルート ルイ プレイウ 10
			エ 12
		(74) 代理人	100059959
			弁理士 中村 稔
		(74) 代理人	100067013
			弁理士 大塚 文昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成ポリイソブレン及びその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、シス-1, 4結合の高含有量を有する合成ポリイソブレン及びその製造方法に関する。

本発明の合成ポリイソブレンは、炭素-13核磁気共鳴又は中波赤外線放射分析の方法を使用して測定されるシス-1, 4結合の含有量が厳密に99%よりも多い。

これらの合成ポリイソブレンを製造する為の本発明方法は、イソブレンの存在下で触媒系を反応させる事から成り、且つ、触媒系として、少なくとも、共役ジエンモノマー、一種以上の希土類金属の有機燐酸塩、式: AlR_3 又は $HALR_2$ のアルキルアルミニウムアルキル化剤及びハロゲン化アルキルアルミニウムから成るハロゲン供与体を基本とした系で、アルキル化剤/希土類金属の有機燐酸塩のモル比が1~5の範囲にある系を使用する工程、及びイソブレンの重合反応を0℃以下の温度で行う工程から成る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素-13核磁気共鳴の方法及び中波赤外線放射分析方法を使用して測定されるシス-1, 4結合の含有量が厳密に99.0%より多い事の特徴とする合成ポリイソブレン。

【請求項 2】

炭素-13核磁気共鳴の方法及び中波赤外線放射分析方法を使用して測定されるシス-1, 4結合の含有量が99.3%以上である、請求項1に記載の合成ポリイソブレン。

【請求項 3】

炭素-13核磁気共鳴の方法及び中波赤外線放射分析方法を使用して測定されるシス-1, 4結合の含有量が99.5%以上である、請求項2に記載の合成ポリイソブレン。

【請求項 4】

炭素-13核磁気共鳴の方法及び中波赤外線放射分析方法を使用して測定されるシス-1, 4結合の含有量が99.6%である、請求項3に記載の合成ポリイソブレン。

【請求項 5】

イソブレンの存在下で触媒系を反応させることから成る、請求項1~4のいずれか1項に記載の合成ポリイソブレンの製造方法であって、
触媒系として、少なくとも、共役ジエンモノマー、一種以上の希土類金属の有機燐酸塩、式： AlR_3 又は $HAAlR_2$ のアルキルアルミニウムから成るアルキル化剤及びハロゲン化アルキルアルミニウムから成るハロゲン供与体を基本とした系で、前記塩が、前記触媒系に含まれる脂肪族又は脂環式タイプの少なくとも一種の不活性飽和炭化水素溶媒に懸濁して、アルキル化剤/希土類金属の有機燐酸塩のモル比が1~5の範囲にある系を使用する工程、及び、

イソブレンの重合反応を、0℃以下の温度で、不活性炭化水素重合溶媒中で又は溶媒無しで実施して、前記ポリイソブレンが炭素-13核磁気共鳴の方法及び中波赤外線放射分析方法を使用して測定されるシス-1, 4結合の含有量が厳密に99.0%より多くなる様にする工程から成る事の特徴とする方法。

【請求項 6】

前記重合反応を、-55℃~-20℃の温度で実施して、前記ポリイソブレンが炭素-13核磁気共鳴の方法及び中波赤外線放射分析方法を使用して測定されるシス-1, 4結合の含有量が99.3%以上となる様にする事から成る、請求項5に記載の方法。

【請求項 7】

前記重合反応を、-55℃~-40℃の温度で実施して、前記ポリイソブレンが炭素-13核磁気共鳴の方法及び中波赤外線放射分析方法を使用して測定されるシス-1, 4結合の含有量が99.5%以上となる様にする事から成る、請求項5に記載の方法。

【請求項 8】

触媒系として、前記希土類金属の有機燐酸塩が希土類金属のトリス〔ビス(2-エチルヘキシル)ホスフェート〕である系を使用する、請求項5~7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 9】

触媒系として、前記希土類金属の有機燐酸塩がネオジミウムトリス〔ビス(2-エチルヘキシル)ホスフェート〕である系を使用する、請求項8に記載の方法。

【請求項 10】

触媒系として、0.02モル/1に等しい又は実質的に等しい濃度で前記希土類金属を含む系を使用する、請求項5~9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 11】

触媒系として、ハロゲン供与体/希土類金属の有機燐酸塩のモル比が2.6~3の範囲内に在る系を使用する、請求項5~10のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 12】

触媒系として、共役ジエンモノマー/希土類金属の有機燐酸塩のモル比が25~50の範囲内に在る系を使用する、請求項5~11のいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】

触媒系として、前記共役ジエンモノマーがブタジエンである系を使用する、請求項5～12のいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】

触媒系として、前記アルキル化剤がジイソブチルアルミニウムハイドライドである系を使用する、請求項5～13のいずれか1項に記載の方法。

【請求項15】

触媒系として、前記ハロゲン供与体がジエチルアルミニウムクロライドである系を使用する、請求項5～14のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、シス-1, 4結合の高含有量を有する合成ポリイソプレン及びその製造方法に関する。

(発明の背景)

シス-1, 4結合の高含有量を含むポリイソプレンを製造する為に、炭化水素溶媒の溶液中の希土類金属塩、アルキルアルミニウムで形成されるこの塩のアルキル化剤及びアルキルアルミニウムのハロゲン化物を基本とした触媒系を使用する事は公知である。

【0002】

例えば、文献の「U. S. S. R. の科学アカデミーの報告」、234巻、5号、1977年(Y. B. モナコフ、Y. R. ビエシェフ、A. Aベルグ、S. R. ラフィコフ)から、イソプレンの重合を20℃～50℃の温度で、トルエン溶液中のネオジミウム又はブルミニウム(アルキル化剤/希土類金属塩のモル比が20)及びアルキルアルミニウムのハロゲン化物としてジエチルアルミニウムクロライドを含む触媒系を使用することは公知である。

【0003】

又、文献として、「ポリマー化学及び物理学に関する中国-米国二国間シンポジウムの予稿集」、サイエンスプレス、382頁～398頁、1981年(O. Jun, W. Fong, S. Zhiquan)が挙げられる。この文献は、特に、トリエチルアルミニウム又はトリイソブチルアルミニウムと式： $Al_2(C_2H_5)_3$ 、 Cl_3 のアルキルアルミニウムハライドとのネオジミウムのビス(2-エチルヘキシル)燐酸塩の使用を教示している。

【0004】

その様な触媒系を用いて得られるポリイソプレンは、94.2%～94.7%で変動するシス-1, 4結合の含有量を有する(386頁と387頁の表4及び6)。

又、この文献は、希土類金属ナフテネートを基本とした触媒系(相当するポリイソプレンのシス-1, 4結合の含有量は93.6%～96.0%である)及び希土類金属の三塩化物(式： $LnCl_3 \cdot C_2H_5OH \cdot Al(C_2H_5)_3$ の触媒系)を基本とした触媒系(相当するポリイソプレンのシス-1, 4結合の含有量は94.1%～98.0%である(98%の含有量は希土類金属としてイッテルビウムを使用して達成された。391頁の表12を参照))の使用を開示している。

(98%の含有量は希土類金属としてイッテルビウムを使用して達成された。391頁の表12を参照))の使用を開示している。

【0005】

多くの場合、ミクロ構造の決定はチャンペリ等(Ciampelli et al.) (F. Ciampelli, M. Cambini, Makromol. Chem., 1963, 61, 250-253)によって開発された方法の中波赤外線放射分析方法(MIRと略称)によって行われる。この方法は、赤外線の範囲で行った計算のみを基本とし、単離での使用に際しては十分な精度の結果を常に与えるものではない。米国特許第5,859,156号明細書は、四塩化チタン、有機アルミニウム及びエーテルを基本とした触媒系を用いてポリイソプレンを製造する方法を開示している。この方法

で得られるポリイソプレンのシス 1, 4 結合の最大含有量は、炭素-13 核磁気共鳴 (^{13}C -NMR) による測定で 98.0% である (第 27 欄の実施例 2 を参照。トランス-1, 4 及び 3, 4 結合の含有量はそれぞれ 1.0% である)。

【0006】

(発明の開示)

本発明の目的は、現在までに得られたものよりも明らかに多いシス-1, 4 結合の含有量を有する新規な合成ポリイソプレンとその製造方法を提供することである。

本発明者は、少なくとも、共役ジエンモノマー、一種以上の希土類金属 (メンデレーエフの周期律表の 57~71 の原子番号を持つ金属) の有機燐酸塩 (脂肪族又は脂環式タイプの少なくとも一種の不活性飽和炭化水素溶媒に懸濁している)、式: AlR_3 又は HA1R_2 のアルキルアルミニウムから成るアルキル化剤 (アルキル化剤/希土類金属の有機燐酸塩のモル比が 1~5 の値を有する)、及び、アルキルアルミニウムハライドから成るハロゲン供与体を基本とした「予備成形」型の触媒系が、0℃以下の重合温度において十分な活性でイソプレンを重合でき、且つこの低温度において、炭素-13 核磁気共鳴の方法と中波赤外線放射分析手法の両方を使用して測定されるシス-1, 4 結合の含有量が厳密に 99.0% より多いポリイソプレンを得る事ができることを予想外に発見した。

【0007】

本発明のこの触媒系は、例えば、これらの方法及びその他の方法によって測定されるシス-1, 4 結合の含有量が、99.6% を含めて 99.0%~99.6% である様なポリイソプレンを得る事を可能とする。

20

重合操作は不活性炭化水素溶媒中で行う事もできれば、溶剤無しで行う事もできる。

有利な事に、この触媒系は、-55℃~-20℃の重合温度において、前述のいずれかの方法によって測定されるシス-1, 4 結合の含有量が 99.3% 以上、例えば、99.3%~99.6% の範囲に在るポリイソプレンを得る事を可能とする。

更に、有利な事に、この触媒系は、-55℃~-40℃の重合温度において、前述のいずれかの方法によって測定されるシス-1, 4 結合の含有量が 99.5% 以上、例えば、99.6% のポリイソプレンを得る事を可能とする。

【0008】

天然ゴムを特徴付けている 100% の値に非常に近いシス-1, 4 結合の含有量のこれらの値は、現在まで実際に達成されていなかった。

30

本発明で測定されるシス-1, 4 結合の含有量の範囲は、 ^{13}C -NMR 分析の範囲内で行われるポリイソプレンのサンプルの校正後の中波赤外線放射分析方法及び ^{13}C -NMR 分析方法を用いて確立された測定を考慮に入れて、これらの方法の一つによって得られる測定は今一つの方法によって確認される (+/-0.1% の測定の不確実性は無視する。これはこれら二つの方法のそれぞれにおいて固有のものである)。従って、シス-1, 4 結合の含有量のこれらの値の精度は、現在までの従来開示されている含有量の値の精度と比べて著しく増加する。

【0009】

特に、 ^{13}C -NMR 分析は、本発明のポリイソプレンのサンプルにおいて 1, 2 結合とトランス-1, 4 結合が全く存在しない事を示した。

40

更に、本発明のポリイソプレンに対して得られるシス-1, 4 結合の特に高い含有量は使用される触媒系の量には無関係である。

更に、この様にして得られたポリイソプレンは高い粘度を有する。

本発明の触媒系に関しては、それらは、1~5 のアルキル化剤/希土類金属の有機燐酸塩のモル比によって特徴付けられ、これは、驚くべき事に、イソプレンを重合する為に現在まで使用されていた 20 以上のモル比に比較して極端に低いものである。

【0010】

本発明の触媒系を「予備成形」する為に使用できる好ましい共役ジエンモノマーとしては 1, 3-ブタジエンが挙げられる。

又、2-メチル-1, 3-ブタジエン (又はイソプレン)、2, 3-ジ (C₁~C₈アル

50

キル) - 1, 3-ブタジエン、例えば、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジエチル-1, 3-ブタジエン、2-メチル-3-エチル-1, 3-ブタジエン、2-メチル-3-イソプロピル-1, 3-ブタジエン、フェニル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2, 4-ヘキサジエン、又は4~8個の炭素原子を有するその他の共役ジエンが挙げられる。

【0011】

モノマー/希土類金属の有機燐酸塩のモル比は25~50の値を有しても良い。

本発明のその他の特徴によれば、前記の希土類金属の有機燐酸塩は、周囲温度において僅かに凝集傾向を持つ非吸湿性粉末から成る。

本発明の好ましい実施態様によれば、前記の希土類金属の有機燐酸塩が懸濁している不活性炭化水素溶媒は、低分子量の脂肪族又は脂環式溶媒、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、n-ヘプタン又はこれらの溶媒の混合物である。

【0012】

本発明のその他の実施態様によれば、希土類金属の有機燐酸塩を懸濁する為に使用される溶媒は、パラフィン油、例えば、ペテロラタム油を含む高分子量の脂肪族溶媒と、上述の様な低分子量の溶媒(例えば、メチルシクロヘキサン)との混合物である。

この懸濁液は、このパラフィン油中で、希土類金属の有機燐酸塩の極めて微細且つ均質な懸濁液を得る為の希土類金属の有機燐酸塩の分散的粉碎によって造られる。

本発明のその他の実施態様によれば、前記の触媒系は、0.02モル/1に等しい或いは実質的に等しい濃度の希土類金属を含む。

本発明の実施態様の好ましい実施例によれば、前記希土類金属のトリス[ビス(2-エチルヘキシル)ホスフェート]塩が塩として使用される。

【0013】

更に好ましくは、前記希土類金属塩は、ネオジミウムトリス[ビス(2-エチルヘキシル)ホスフェート]である。

本発明の触媒系で使用するアルキル化剤としては、例えば、トリアルキルアルミニウム、例えば、トリイソブチルアルミニウム又はジアルキルアルミニウムハイドライド、例えば、ジイソブチルアルミニウムハイドライドが挙げられる。

このアルキル化剤は好ましくはジイソブチルアルミニウムハイドライド(後の記述においてはDiBAHとして参照される)で形成される。

本発明の触媒系で使用するハロゲン供与体としては、アルキルアルミニウムハライド、好ましくはジエチルアルミニウムクロライド(後の記述においてはDEACとして参照される)が挙げられる。

【0014】

ハロゲン供与体/希土類金属の有機燐酸塩のモル比は2.6から3の値を有しても良い。

本発明によれば、前記触媒系を製造する為の方法は、前記溶媒中で前記希土類金属の有機燐酸塩の懸濁液を生成する第一工程、該懸濁液に前記共役ジエンモノマーを添加する第二工程、前記モノマーを含む懸濁液に前記アルキル化剤を添加してアルキル化塩を得る第三工程、及び、前記ハロゲン供与体を該アルキル化塩に添加する第四工程から成る。

本発明の前述の特徴及びその他の特徴は、例示の為であって限定の為ではない本発明の実施態様の幾つかの実施例についての以下の記述を読む事によって良く理解されるであろう。

【0015】

【実施例】

1. 本発明の触媒系の調製

本発明によるネオジミウムの有機燐酸塩の合成

この塩の合成の為に複数のテストを行った。それぞれのテストには同じ合成方法が使用された。その詳細を以下に述べる。

a) ネオジミウムNdCl₃・6H₂Oの水溶液の合成:

96gのNd₂O₃ (ローディア社から市販されている) (錯体化分析によって85.3

% (理論量 85.7%) の Nd を含むことが又は 0.57 モルの Nd を有することが確定されている) を背の高い 600 ml のビーカーに秤量して入れた。

【0016】

80 ml の脱塩水を添加し、ヒュームフードの下で、周囲温度で磁気攪拌機で攪拌しながら、そこに 36 質量% 濃度の塩酸 ($d = 1.18$) 150 ml 又は 1.75 モルの塩酸 (HCl / Nd のモル比 $= 1.75 / 0.57 = 3.07$) をゆっくりと添加した。反応、
 $\text{Nd}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

はかなりの発熱反応である。

全ての塩酸が添加されたら、溶液を磁気攪拌しながら沸騰するまで持って行き、過剰の塩酸を除去した。NdCl₃ の水溶液は透明でモープ色である。不溶解生成物 (Nd₂O₃) は残らなかった。

【0017】

この溶液を、次いで、ビーカー中で凡そ 130 ml の容量迄蒸発させた。NdCl₃ · 6H₂O の溶液を、次いで更に濃縮した (溶液は周囲温度で結晶化する)。

次いで、NdCl₃ の濃縮溶液を、馬蹄形攪拌機付のモーターを使用して攪拌しながら、周囲温度で、4500 ml の脱塩水を含む 10 リットルのドラムに注ぎ入れた。

溶液の pH は、25℃ で測定してほぼ 4 であった。

次いで、1500 ml の工業品アセトンに溶液を添加した。不溶解生成物は残らず、この様にして得られた溶液はピンク色であった。

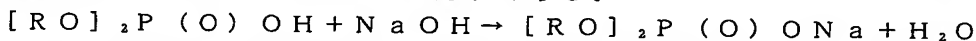
【0018】

b) 式: $[\text{RO}]_2\text{P}(\text{O})\text{ONa}$ (R = 2-エチルヘキシル) の有機ナトリウム燐酸塩の合成

ベレットの NaOH 68 g、又は、1.70 モルを、1500 ml の脱塩水を含む 5 リットルのビーカーに溶解した。554 g の有機燐酸 (ビス (2-エチルヘキシル) 燐酸、「アルドリッチ社」のカタログで、23, 782-5 として表示されている) 又は 1.72 モルのこの酸を、500 ml のアセトンを含む別の 3 リットルのビーカーに溶解した。NaOH / 有機燐酸のモル比は、1.70 / 1.72、即ち 0.99 であった。

【0019】

前記の有機燐酸の溶液を周囲温度で、ガラス攪拌機を使用して手で攪拌しながら NaOH 溶液に注ぎ入れた。反応は次の通りである。



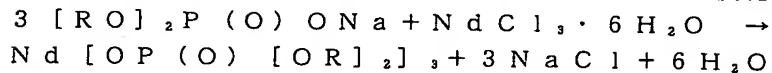
この反応は僅かに発熱であり、黄色の均質な溶液が得られた。溶液の pH は、25℃ で測定してほぼ 7 であった。

【0020】

c) 式: $[[\text{RO}]_2\text{P}(\text{O})\text{O}]_3\text{Nd}$ の燐酸ネオジミウム塩の合成

上記 b) で得られた有機ナトリウムホスフェートの溶液を、馬蹄形攪拌機付のモーターを使用して激しく攪拌しながら、周囲温度で上記 a) で得られた NdCl₃ · 6H₂O の水溶液に注ぎ入れた。

非常に細かい白色沈殿物を直ちに形成した。得られた混合物の攪拌を 30 分間続け、今一度全ての有機ナトリウムホスフェートが添加された (モル比 $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{ONa} / \text{NdCl}_3 = 1.70 / 0.57 = 2.98$ で)。反応は次の通りである。



【0021】

この様にして得られた燐酸ネオジミウム塩は回収され、「靴下」(sock) を備えた遠心分離機中で洗浄された。

母液の pH は、25℃ で 3 ~ 4 であった。母液は無色透明であった。

得られた塩を二つのサンプルに分け、次いで、それぞれのサンプルを、アセトン / 脱塩水混合物で、以下に記述される洗浄サイクルを三回実施する事によって、全ての塩化物を除去した。

それぞれの洗浄サイクルは、初めに2リットルのアセトンを含む10リットルのプラスチック製バケツ中で行われた。それぞれのサンプルは、次いで、"Ultra-Turrax" ホモジナイザーを用いて、凡そ1分間、アセトンと共に均質化されてミルク状の溶液とされた。

【0022】

次いで、4リットルの脱塩水をバケツに加え、次いで、得られた混合物を同じホモジナイザーを使用して3分間にわたり均質化した。

この様にして得られた混合物は遠心分離に掛けられ、次いで、燐酸ネオジミウム塩は「靴下」中で回収された。

洗浄水の最後のバッチに対する塩化物の定量分析テストは殆ど陰性であった（この反応は $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$ である）。 10

【0023】

この様に洗浄されたネオジミウム塩は、オープン中で60℃で、真空下で、空気流を伴って凡そ80時間乾燥された。

実施されたそれぞれの合成テストの最終収率は、洗浄操作による損失によって95%~98%であった。それぞれの回で、凡そ600gの燐酸ネオジミウム塩が乾燥状態で得られた。

錯滴定によって確定されたネオジミウムの質量含有量は12.9%~13.0%であった（理論含有量 = $[144.24 / 1108.50] \times 100 = 13.01\%$ 、 $144.24 \text{ g} / \text{mol} = \text{ネオジミウムのモル質量}$ ）。 20

【0024】

本発明の「予備成形」触媒系の合成

a) 本発明の触媒系の組成物

これらの系のそれぞれは、上記1)によって合成された燐酸ネオジミウム塩を含み、（シクロヘキサン（以後「CH」と略称される）又はメチルシクロヘキサン（以後「MCH」と略称される）から成る）低分子量の不活性化炭化水素溶媒に懸濁されている。

これらの触媒系は、ネオジミウム塩に関して、次の相対モル比によって特徴付けられる。 $\text{Nd塩} / \text{ブタジエン} \text{（以後「Bd」）} / \text{DiBAH} / \text{DEAC} = 1 / 50 / 1.8 \sim 4 / 2.6$ 又は3。

【0025】

b) これらの触媒系を合成する為の方法

第一工程：

これらの触媒系を得る為に、粉末状のネオジミウム塩15.6gが、前以って不純物が除去されている1リットルの反応器に注ぎ込まれた。この塩は、次いで、反応器の底部からの窒素バブリングに15分間掛けられた。

第二工程：

上記a)で述べた溶媒の90%（質量分率）がネオジミウム塩を含む反応器に導入された。

【0026】

使用される溶媒がシクロヘキサンである場合は、ネオジミウム塩とこの溶媒の接触時間は2時間~4時間で変動し、接触温度は30℃~60℃で変動された。使用される溶媒がメチルシクロヘキサンである場合は、ネオジミウム塩とこの溶媒の接触時間は30分であり、接触温度は30℃であった。 40

第三工程：

次いで、それぞれの触媒系を予備成形する為に、ブタジエンが、30℃の温度で、反応器に導入された（上記a)で述べられた、1/50の塩/ブタジエンのモル比で）。

【0027】

第四工程：

次いで、ジイソブチルアルミニウムハイドライド（DiBAH）が、凡そ1Mの濃度で、ネオジミウム塩に対するアルキル化剤として、又、全溶媒の5%の質量分率に相当する、 50

第二工程の上述の溶媒の量が反応器に導入された。アルキル化の時間は15分であり、アルキル化反応の温度は30℃であった。

第五工程：

次いで、ジエチルアルミニウムクロライド（DEAC）が、凡そ1Mの濃度で、ハロゲン供与体として、そして、全溶媒の5%の質量分率に相当する、第二工程の上述の溶媒の量と一緒に反応器に導入された。反応媒体の温度は60℃に調整された。

【0028】

第六工程：

この様にして得られた混合物の「予備成形」（又は熟成）は、60℃のこの温度維持して2時間～4時間で行われた。

10

第七工程：

この方法において、凡そ700mlの触媒系の溶液が得られた。反応器を空にしてこの溶液を、前以って洗浄、乾燥及び窒素バブリングに掛けられた750mlのスタイニーボトルに移した。

最後に、触媒溶液は、-15℃のフリーザー中で窒素雰囲気下で貯蔵された。

【0029】

【表1】

調製された触媒系を簡めた表：

触媒系	溶媒和 (溶媒/時間/ 温度)	Bd/Nd (モル)	Al/Nd (モル)	アルキル化 (時間/ 温度)	Cl/ Nd (モル)	DEACで 予備成形 (時間/温 度)
系1	CH/2時間/ 30℃	50	4	15分/ 30℃	3	4時間/ 60℃
系2	CH/4時間/ 60℃	50	3	15分/ 30℃	3	2時間/ 60℃
系3	MCH/30分 /30℃	50	3	15分/ 30℃	3	4時間/ 60℃
系4	MCH/30分 /30℃	50	1.8	15分/ 30℃	3	2時間/ 60℃
系5	MCH/30分 /30℃	50	1.8	15分/ 30℃	2.6	2時間/ 60℃
系6	CH/2時間/ 60℃	50	4	15分/ 30℃	3	2時間/ 60℃

20

30

40

【0030】

II. 前述の触媒系の使用によるイソブレンの重合：

1) 前述の触媒系1の使用による、-15℃の温度でのイソブレンの重合の実施例：

a) 使用された重合方法：

50

250 ml のスタイニーボトルを重合反応器として使用した。それぞれの重合反応は、フリーザー中での静的条件下（グリコール浴中に置かれたボトル）又は動的条件下（ボトルをグリコールのタンクの中で攪拌する）で行われた。

水蒸気分解された C5 ナフサ溜分が、それからほぼ 100 % の純度を有するイソブレンを抽出する目的で使用された。この目的の為に、連続的に、無水マレイン酸上でこの C5 溜分を蒸留して残さのシクロペンタジエンを除去し、次いで、アルミナのカラムに通して極性不純物を除去し、そして、重合反応の直前に、20 分間窒素バブリングする事から成る通常の実験室的精製が行われた。

【 0 0 3 1 】

この C5 溜分から抽出されたイソブレンの質量分率はガス相クロマトグラフィー（GPC 10）で確定され、99.2 % であった。

それぞれのイソブレン重合反応（ボトル当たり 10 g）を、シクロヘキサン中で -15 °C で、不活性窒素雰囲気下で、溶媒／モノマーの質量比（S/M）を 9 として行った。

重合の様々な実施例において、ネオジミウム触媒ベースは、モノマー 100 g 当たり 150 μ mol ~ 500 μ mol（以後、 μ M cm として表示されるネオジミウムの量）で変動させた。ボトルの密閉は、シリンジを使用して触媒系の注入ができる「隔壁／無蓋シール」アセンブリーによって確保された。

【 0 0 3 2 】

重合の最後で、媒体を流動化させる為に 100 ml の追加の溶媒を添加しながらアセチルアセトン（シクロヘキサン中の 1 M 濃度の溶液の 1 ml）反応を停止し、保護 20 剤として N-1, 3-ジメチルブチル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン（6 P P D と略称）を添加した（シクロヘキサン中の 10 g/l の濃度で 2 ml の容量で、或いは 0.02 g の質量で）。

次いで、カルシウムタモレート（2 ml のタモールと 30 g/l の CaCl_2 の 50 ml を使用する）の存在下で、30 分間の水蒸気ストリップングで得られたそれぞれの重合体溶液からポリイソブレンを抽出した。次いで、それぞれの抽出溶液を、凡そ 18 時間、50 °C のオープン中で、真空下で（200 mmHg の圧力で）、凡そ 72 時間の穏やかな窒素気流の下で乾燥した。

【 0 0 3 3 】

b) 得られた結果：

30

反応時間の関数としてのイソブレンのポリイソブレンへの転化率が、重合動力学を述べる為に測定された。

トルエン中で 0.1 g/dl の固有粘度 η_{inh} 及びムーニー粘度 ML (1+4) (ASTM D-1646 による測定) は、得られたそれぞれのポリイソブレンのマクロ構造を特徴付けた。

ポリイソブレンのミクロ構造を決定する為に、添付のアペンディックス 1 で詳述されている ^{13}C -NMR（精度の高い確実な方法）分析が使用された。これらの方法は、0.1 % の不正確内で、シス-1, 4 及び 3, 4 結合の含有量を決定する事を可能とした（ ^{13}C -NMR 分析はトランス-1, 4 又は 1, 2 結合の不存在を証明した）。

【 0 0 3 4 】

40

第二の方法である MIR は、前以って ^{13}C -NMR 分析の為に較正されているポリイソブレンのサンプルを使用する事によって、3, 4 単位の含有量を決定するのに更に正確な方法である。

以下の表 1 はそれぞれの重合の為に操作条件及び得られたそれぞれのポリイソブレンのマクロ構造並びにミクロ構造の特徴を示す。

【 0 0 3 5 】

【 表 2 】

表 1

テスト	重合条件				ポリイソブレンの特徴			
	反応器の タイプ	Ndの量 (μ Mcm)	反応時間 (hr)	転化率 (%)	固有粘度 (dl/g)	ML (I+ 4)	^{13}C -NM Rによるシ ス-1, 4 の含有量 (%)	MIRに よるシス -1, 4の 含有量 (%)
A	静的	500	64	100	4.9	79	99.2	99.1
		400	64	100	5.3	87	-	-
B	静的	400	64	100	5.2	82	-	-
		400	64	100	-	83	-	-
C	静的	300	64	100	6.0	93	99.1	99.0
D	静的	200	64	100	7.2	-	99.2	-
		150	64	100	8.5	-	99.2	-
E	静的	150	64	100	8.6	-	-	-
		150	64	100	8.9	-	-	-
F	静的	150	64	100	-	-	-	99.1
			47	98	8.0	-	-	99.2
			38	94	-	-	-	99.1
			22	60	7.4	-	-	99.2
			14	42	6.8	-	-	99.2

【 0 0 3 6 】

この表 1 は、本発明の触媒系 1 が、 -15°C に保たれた重合温度において十分な活性を以って、使用された触媒ベースの量のいずれにおいても、そして、一定量の触媒ベースで達成される転化率のいずれにおいても 99.0% ~ 99.2% の範囲のシス含有量を有するポリイソブレンを得る事を可能とすることを示す。

得られたポリイソブレンのマクロ構造に関しては、これらの結果は、攪拌が最終生成物に影響しないことを示す。反応速度は比較的遅いけれども、触媒系の活性は、悪影響を受けず、最終のポリイソブレンが高い粘度を持つものの 100% の転化率を達成することを可能とする。

【 0 0 3 7 】

1) 前述の触媒系 2、3、4 及び 5 を用いて、 -25°C の温度でのイソブレンの重合の実施例

a) 使用された重合方法:

750mlのスタイニーボトルを重合反応器として使用し、イソプレンの全ての重合反応を、フリーザー中で、 -25°C で静的に実施した（ボトルはグリコール浴中で）。

イソプレンの量は上記1）に記載された量である。転化率は全てのケースで100%であった（少なくとも64時間の反応時間で）。

それぞれの重合は、実施されるテストの為に、複数の重合溶媒と、溶媒／イソブレンモノマー（以後、S／M）質量比がテストされた以外は、上記1）で示した通りに行われた。

【0038】

得られたポリイソブレン溶液の粘度によって、上記1）で述べられた停止剤及び保護剤を添加する前に溶媒がそれらに添加された。

次いで、ポリイソブレンが、この様に「流動化された」それぞれのポリイソブレン溶液から抽出され、次いで、それぞれの抽出溶液は、全て上記1）に記載された方法で乾燥された。

【0039】

b) 得られた結果：

以下の表2は得られた結果を示す（測定条件については上記1）を参照）。

【表3】

表 2

テスト	触媒系	重合条件				得られたポリイソプレン		
		重合溶媒	Ndの量 (μMcm)	イソプレ ンの量 (g)	S/M比	ML(1+4)	^{13}C -NMR によるシス- 1, 4の含有 量 (%)	MIRによ るシス-1 、4の含有 量 (%)
G	2	無し	500	50	0	52	-	99.3
			1000	50	0	35	-	99.3
		n-ペンタ ン	1000	50	1	30	99.4	99.4
		シクロペ ンタン	1000	50	1	40	-	99.4
		CH	1000	50	1	34	-	99.3
		MCH	1000	50	1	39	-	99.3
H	3	MCH	1000	36	9	69	-	99.4
			700	36	9	79	-	99.4
I	3	MCH	700	72	5	80	-	99.5
J	3	MCH	700	72	5	79	-	99.5
K	3	MCH	700	72	5	81	-	99.4
L	3	MCH	700	72	5	84	-	99.4
	4	MCH	700	72	5	89	-	99.4
	5	MCH	700	72	5	97	-	99.3

10

20

30

【 0 0 4 0 】

この結果は、本発明の触媒系 2 ～ 5 は、 -25°C に保たれた重合温度において十分な活性を以って、平均 99.4 % に等しいシス-1, 4 結合の含有量を有するポリイソプレンを得る事を可能とすることを示す。 40

この重合温度が一定である限り、溶媒の有無、溶媒の性質（脂肪族か脂環式）及び溶媒の量はシス-1, 4 結合の含有量に影響しない。

使用された触媒系に関しては、シス-1, 4 結合のこれらの含有量は、DiBAH/Nd と DEAC/Nd のモル比とは無関係である。

【 0 0 4 1 】

得られたポリイソプレンのマクロ構造の特徴に関しては（SEC 方法を用いて測定された。アペンディックス 2 参照）、 $500\mu\text{Mcm}$ の Nd の量のテスト G（触媒系 2）で得られたポリイソプレンは、338, 475 g/mol の数平均分子量 (M_n) と、2.38 50

9 の多分子性指数 (p o l y m o l e c u l a r i t y i n d e x) (I P) を有する

テストK (触媒系 3) で得られたポリイソブレンに関しては、423, 472 g / m o l の数平均分子量 (M n) と、2.483 の多分子性指数 (I P) を有する。

【 0 0 4 2 】

3) 前述の触媒系 3 を用いて、-45℃の温度でのイソブレンの重合の実施例

a) 使用された重合方法:

重合温度が-45℃ (-25℃に代えて) の値に保持された以外は、上記 2) で示されたものと同じ重合条件が使用された。

b) 得られた結果:

以下の表 3 は得られた結果を示す (測定条件については上記 1) を参照)。

10

【 0 0 4 3 】

【表 4】

表 3

テスト	触媒系	重合条件						ポリイソブレン	
		Ndの量(μMcm)	イソブ レンの 量(g)	溶媒	S/M比	反応時間 (h)	転化 率(%)	固有粘度 (dl/g)	MIRによるシ ス-1.4の含 有量(%)
M	3	700	72	MCH	5	144	14	6.3	99.6
		1500	72	MCH	5	144	22	5.4	99.6

20

【 0 0 4 4 】

この結果は、本発明の触媒系 3 は、この非常に低い温度で与えられる減少された反応速度にも拘わらず、-45℃の一定の値に保持された温度で、イソブレンを重合するのに十分な活性を有する事を示す。

30

この様にして得られたポリイソブレンのそれぞれは、極めて高い量である 99.6% のシス-1, 4 結合の含有量を有する。

【 0 0 4 5 】

4) 前述の触媒系 5 及び 6 を用いて、0℃の温度でのイソブレンの重合の実施例

a) 使用された重合方法:

重合温度が 0℃ の値に保持され、重合がグリコールのタンク中で攪拌しながら行われた以外は、上記 1) に示されたものと同じ重合条件が使用された (ボトル当たり 10 g のイソブレンの入った 250 ml のスタイニーボトル)。

b) 得られた結果:

以下の表 4 は得られた結果を示す (測定条件については上記 1) を参照)。

40

【 0 0 4 6 】

【表 5】

表 4

テスト	触媒系	重合条件				得られたポリイソブレン			
		S/M比	Ndの量 (μ Mcm)	反応時間 (h)	転化率 (%)	固有粘度 (dl/g)	ML(1+4)	^{13}C -NM Rによるシ ス-1.4の 含有量(%)	MIRに よるシス -1.4 の含有量 (%)
N	6	9	130	48	100	-	97	99.1	
O	5	9	300	18	100	7.6	97	-	99.0
			700	18	100	5.8	84	-	99.1
P	5	9	700	0.25	15	-	-	-	-
				1.5	50	-	-	-	-
				2	60	4.9	-	-	99.1
				18	100	6.0	86	-	99.0
Q	5	9	700	18	100	-	85	-	99.0
		7	700	18	100	-	86	-	99.0

10

20

【 0 0 4 7 】

これらの結果は、本発明の触媒系 5 及び 6 が、十分な活性を以って、0℃に保持された温 30
度において、99.0%～99.1%の範囲内にあるシス-1,4結合の含有量を有する
ポリイソブレンを得る事を可能とする事を示す。

9に等しい重合溶媒/モノマー（シクロヘキサン/イソブレン）比（即ち10%濃度）で
は、本発明の触媒系 5 で得られたポリイソブレンは、18時間後に（100%転化）、凡
そ85の高い再現性のあるムーニー粘度を有する。

【 0 0 4 8 】

得られたポリイソブレンのマクロ構造の特徴に関しては（SEC方法を用いて測定、アペ
ンディックス2参照）、テストN（触媒系6）で得られたポリイソブレンは、930, 2
99 g/molの数平均分子量（Mn）と、2.46の多分子性指数（IP）を有する。

【 0 0 4 9 】

40

アペンディックス 1 :

ポリイソブレンのミクロ構造の決定

1) 炭素-13核磁気共鳴（ ^{13}C -NMR分析）の方法による：

a) サンプルの調製

2gのポリイソブレンがアセトンで8時間の還流によって抽出された。抽出されたポリイ
ソブレンは、次いで、周囲温度で、真空下で24時間乾燥された。この乾燥ポリイソブ
レンを、次いで、クロロホルムに再溶解した。ポリイソブレン溶液を濾過し、回転蒸発器で
4時間掛けて溶媒を除去した（浴の温度は40℃であった）。

分析の目的の為に、この様に調製されたポリイソブレンの凡そ600mgを、 ^{13}C -N
MR管中で直接CDCl₃（2ml）中に溶解した。

50

[0 0 5 0]

b) 装置の特徴 :

" B R U K E R A M 2 5 0 " の名称で販売されている分光光度計。

共鳴周波数 = 6 2 . 9 M H z .

パルスプログラム : I N V G A T E . A U (^{13}C の定量 N M R 分析の " N O E " 効果の消去) 。

パルス時間 : 9 μ 秒 (9 0 °) 。

緩和時間 : 1 0 秒。

累積されたトランジェントの数 = 8 1 9 2 。

c) スペクトルのピークの割当 :

ピークは、Q u a n g T h o P h a m , R . P e t i a u d , H . W a t s o n , M . F . L l a u r o D a r r i c a d e s , " r o t o n a n d N M R S p e c t r a o f P o l y m e r s " , 1 9 9 1 , P e n t o n P r e s s により同定された。

10

[0 0 5 1]

d) 積分方法 :

1 , 2 構造単位は検出されなかった。

3 , 4 と 1 , 4 の含有量の比は、エチレン系炭素を用いて決定された。ポリイソブレン中のトランス - 1 , 4 及びシス - 1 , 4 結合の含有量は脂肪族炭素から計算された。

[0 0 5 2]

20

2) 中波赤外線放射分析 (M I R) の方法による :

a) サンプルの調製 :

この赤外線分析の為に、上記 1) で調製されたポリイソブレンが使用された。N M R の場合は、サンプルはアセトンで抽出され、次いで、オープン中で乾燥された。

C C l ₄ 中で正確に 1 0 g / l のポリイソブレンの溶液が、厚さ 0 . 2 m m の K B r セルを使用して分析された。

b) 装置 :

" B R U K E R I F S 8 8 " の名称で販売されている分光光度計。

記録条件 :

ビーム開口部 : 最大。

30

解像度 : 2 c m ⁻¹ 。

移動鏡の速度 : 0 . 6 3 9 c m / 秒 。

検出器 : D T G S 。

集積 : 6 4 スキャン 。

バージ時間 : 3 分 。

スペクトルの窓 : 4 0 0 0 ~ 4 0 0 / c m 。

透過スペクトルが記録された。

対照 : C C l ₄ 溶媒 。

スペクトルの処理 :

マイクロコンピュータに移動 ;

40

" B R U K E R " のソフトウェア " O P U S " で処理 。

[0 0 5 3]

c) スペクトルの割当 :

スペクトルの研究と以下の文献の内容が、異なる結合形式の特徴バンドを決定することを可能とする。

Y . T a n a k a , Y . T a k e u c h i , M . K o b a y a s h i , H . T a d o k o r o , J o u r n a l o f P o l y m e r s c i e n c e , P a r t A - 2 , 1 9 7 2 , 9 (1) , 4 3 - 5 7 。

J . P . K i s t e l , G . F r i e d m a n , B . K a e m p f , B u l l e t i n d e l a C h i m i q u e d e F r a n c e , 1 9 6 7 , N o . 1 2 。

50

F. Asssioma, J. Marchal, C. R. Acad. Sc. Paris, Ser C, 1968, 266 (22), 1563-6 and Ser D, 1968, 266 (6), 369-72.

T. F. Banigan, A. J. Verbisgar, T. A. Oda, Rubber Chemistry and technology, 1982, 55 (2), 407-15.

【0054】

3-4の高次構造は二つの特徴的バンドを有する。即ち、
ビニル基(=CH₂)の末端水素の面外変形振動(δ C-H)に相当する880/cmにおける高い強度のバンド。

10

同じ基(=CH₂)の γ C-H伸縮に相当する3070/cmにおけるバンド。

1-4シスの高次構造は、3030/cmの辺りに特徴的なバンドを有する。このバンドは、=CH₂基の γ C-H伸縮振動に相当する。

メチル基(δ CH₃)の対称的変形振動に相当するバンドは、三つの立体配置の全てを取り込んだ複合バンドである。トランス-1, 4構造の δ CH₃に相当する吸収は、1385/cm辺りにその最大がある。これはこのバンドの肩部である。

【0055】

d) 積分方法:

シス-3, 4と1, 4のバンドは接線面積方法によって積分された。

トランス-1, 4の最大吸収は強い δ CH₃バンドの肩部に配置される。この場合の最も適切な方法は、基準線として δ CH₃バンドの接線を使用してバンドの高さを測定することである。

20

【0056】

e) 検量線:

ベール-ランバートの法則の記載:

$D_o(\gamma \text{ 又は } \delta) = \epsilon(\gamma \text{ 又は } \delta) \cdot e \cdot c$

(ここで、

$D_o(\gamma \text{ 又は } \delta)$ = バンド γ 又は δ の光学密度;

$\epsilon(\gamma \text{ 又は } \delta)$ = バンド γ 又は δ に対する応答性検体のモル吸光係数;

c = 検体のモル濃度; 及び、

e = サンプルの厚さ)。

30

市販のポリイソブレン("IR305"、"NATSYN 2200"及び"SKI-3S"の名称で市販されている)、実験室で合成されたポリイソブレン(MC78)及び天然ゴム(NR)が標準として使用された。等濃度(溶液)で比較される場合は、この法則は、

$D_x = K \cdot X$

(ここで、 D_x = 構造単位Xに相当するバンドの積分値、

X = ゴム中の構造単位Xの量(¹³C-NMRで決定された)、

K = 校正定数)

と書かれても良い。

40

検量線 $D_x = f(X)$ は、従って、構造単位のそれぞれの為にトレースされても良い。

【0057】

アペンディックス2:

サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)法による、得られたエラストマーの分子量分布の決定。

a) 測定原理:

サイズ排除クロマトグラフィー又はSECは、多孔性の固定相で充たされたカラム中で膨潤状態でそのサイズによって高分子を物理的に分離する事を可能とする。高分子はその流体力学容量によって分離され、最も嵩高のものが最初に溶出される。

絶対的な方法ではないけれども、SECはポリマーの分子量分布による評価を可能にする

50

。市販の標準品に基づいて、様々な数平均 (Mn) 及び重量平均 (Mw) 分子量を決める事ができ、多分散指数 (polydispersity index) が計算できる ($P = Mw / Mn$)。

[0 0 5 8]

b) ポリマーの調製 :

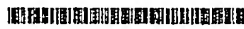
分析前にポリマーのサンプルの特別な処理は行われ無い。凡そ 1 g / l の濃度で、単純にテトラヒドロフランに溶解される。

c) SEC 分析 :

使用された装置は、" WATERS model 150C " クロマトグラフィーである。溶出溶媒はテトラヒドロフランであり、流量は 0.7 ml / 分であり、系の温度は 35℃ 10 であり、分析時間は 90 分である。商品名が " SHODEX KS807 "、" WATERS type STYRAGEL HMW7 " 及び二つの " WATERS STYRAGEL HMW6E " の連続した四つのカラムのセットが使用される。

注入されるポリマーサンプルの溶液の容量は 100 μ l である。検出器は " WATERS model RI32X " の示差屈折計であり、クロマトグラフデータを処理するためのソフトウェアは、システム " WATERS MILLENNIUM " (version 3.00) である。

【国際公開パンフレット】

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau International(43) Date de la publication internationale
16 mai 2004 (16.05.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/38635 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C08F 136/08, 136/04, 4/54
- (11) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP01/2489
- (72) Date de dépôt international :
29 octobre 2001 (29.10.2001)
- (73) Langue de dépôt : français
- (74) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
00/14677 13 novembre 2000 (13.11.2000) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf CA, MX, US) :
SOCIÉTÉ DE TECHNOLOGIE NOUVELLES (FR/FR);
23, rue Bessières, F-63000 Clermont-Ferrand Cedex 09
(FR)
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : MICHEL-
LIN RECHERCHE ET TECHNOLOGIE S.A. (CH/CH);
Route Louis-Boule 10 et 12, CH-1763 Granges-Paccot
(CH)
- (72) Inventeur : et
(73) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : LAUTRY,
- (74) Mandataire : HEDTA, Robert, Michèle & Cie, Service
SCIENCE/PT-LAB, F-63040 Clermont-Ferrand (FR).
- (81) États désignés (nationaux) : AE, AI, AM, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, ES, FI, GB, GR, HU, IL, IN, JP, KE, KG, KP,
KR, KZ, LA, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, ST, TM, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) États désignés (régionaux) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet européen
(AM, AT, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TR, TM), brevets européens
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevets OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
--- avec rapport de recherche internationale
--- avec l'expiration du délai prévu pour la modification des
amendements, sera révisée et des modifications sont
reçues

[Suite sur la page suivante]

(54) Titre: SYNTHETIC POLYISOPRENES AND THEIR PREPARATION METHOD

(54) Titre: POLYISOPRÈNES DE SYNTHÈSE ET LEUR PROCÉDÉ DE PRÉPARATION

(57) Abstract: The invention concerns synthetic polyisoprenes having a high cis-1,4 chaining rate and the method for preparing same. The inventive polyisoprenes have a cis-1,4 chaining rate, measured according to technique of nuclear magnetic resonance of carbon 13 or by means infrared assay, which is of the order ranging between 99.0 % to 99.6 %. The inventive method for preparing said polyisoprenes consists essentially in reacting a catalytic system in the presence of isoprene, and it consists in: a) using, as catalytic system, a system based on at least a conjugate dicene monomer, a salt of one or several rare earths of an organic phosphoric acid, an alkylaluminum or alkylaluminum agent of formula AlR_3 or $HAIR_2$, and, a halogen donor consisting of an alkylaluminum halide, the said ratio (alkylating agent/halogen donor) ranging between 1 and 5; and b) carrying out a polymerizing reaction of the isoprene at a temperature not higher than 5 °C.

(57) Abstract: La présente invention concerne des polyisoprènes de synthèse présentant un taux élevé d'enchaînement cis-1,4 et leur procédé de préparation. Les polyisoprènes de synthèse selon l'invention présentent un taux d'enchaînement cis-1,4, mesuré selon la technique de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 ou de dosage par moyen infrarouge, qui appartient à un domaine allant de 99,0 % à 99,6 %. Le procédé de préparation selon l'invention de ces polyisoprènes de synthèse consiste essentiellement à faire réagir un système catalytique en présence d'isoprène, et il consiste: a) à utiliser, à titre de système catalytique, un système à base d'un dicène, un composé dicène conjugué, un sel d'une ou plusieurs terres rares avec d'un acide phosphorique organique, un agent d'alkylation alkylaluminium de formule AlR_3 ou $HAIR_2$, et, un donneur d'halogène consistant d'un halogénure d'alkylaluminium, le rapport molaire (agent d'alkylation/halogène) allant de 1 à 5, et, b) à mettre en œuvre la réaction de polymérisation de l'isoprène à une température inférieure ou égale à 5 °C.

WO 02/38635 A1

WO 02/38635 A1



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviatures" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

W0 02/38635

PCT/EP00/12489

POLYISOPRÈNES DE SYNTHÈSE ET LEUR PROCÉDÉ DE PRÉPARATION

La présente invention concerne des polyisoprènes de synthèse présentant un taux élevé d'enchaînements cis-1,4 et leur procédé de préparation.

- 5 Pour la préparation de polyisoprènes présentant un taux élevé d'enchaînements cis-1,4, il est connu d'utiliser des systèmes catalytiques à base :

- d'un sel de terre rare en solution dans un solvant hydrocarboné,
- d'un agent d'alkylation de ce sel constitué d'un alkylaluminium, et
- d'un halogénure d'un alkylaluminium.

- 10 Il est par exemple connu, d'après le document « Compte-rendu de l'Académie des Sciences d'U. R. S. S., tome 234, n°5, 1977 (Y. B. Monakov, Y. R. Bieshev, A. A. Berg, S. R. Rafikov) » d'utiliser, pour la polymérisation de l'isoprène à une température comprise entre 20° C et 50° C, un système catalytique comprenant :

- 15 - un sel de néodyme ou de praséodyme de l'acide bis(2-éthylhexyl)phosphorique, à titre de sel de terre rare, en solution dans du toluène,
- du triisobutylaluminium à titre d'agent d'alkylation, selon un rapport molaire (agent d'alkylation / sel de terre rare) égal à 20, et
 - du chlorure de diéthylaluminium à titre d'halogénure d'un alkylaluminium.

- On peut également citer le document « Proceedings of China - U. S. Bilateral Symposium on Polymer Chemistry and Physics, Science Press, pp. 382-398, 1981 (O. Jun, W. Fosong, S. Zhiquan) ». Ce document enseigne notamment l'utilisation d'un sel de néodyme de l'acide bis(2-éthylhexyl)phosphorique, en association avec du triéthylaluminium ou du triisobutylaluminium, et d'un halogénure d'alkylaluminium de formule $Al(C_2H_5)_3Cl_3$.

- Les polyisoprènes ainsi obtenus au moyen d'un tel système catalytique présentent 25 des taux d'enchaînements cis-1,4 variant de 94,2 % à 94,7 % (tableaux 4 et 6, pp. 386 et 387).

Ce document mentionne également l'utilisation de systèmes catalytiques à base de :

- naphténate de terre rare, les taux d'enchaînements cis-1,4 des polyisoprènes correspondants étant compris entre 93,6 % et 96,0 % ; et à base de
- 30 - trichlorure de terre rare (système catalytique de formule $LnCl_3 - C_2H_5OH - Al(C_2H_5)_3$), les taux d'enchaînements cis-1,4 des polyisoprènes correspondants étant compris entre 94,1 % et 98,0 % (ce taux de 98 % étant atteint en utilisant de l'Ytterbium à titre de terre rare, voir tableaux 12 p. 391).

W(1) 02/38635

PCT/EP01/12489

Dans la majorité des cas, la détermination de la microstructure est effectuée par la technique de dosage par moyen infrarouge (MIR en abrégé), selon la méthode mise au point par Ciampelli et Al (F. Ciampelli, D. Moreno, M. Cambini, *Makromol. Chem.*, 1963, 61, 250-253). On notera que cette méthode, basée uniquement sur des calculs réalisés dans le domaine infrarouge, ne procure pas toujours des résultats d'une précision satisfaisante lorsqu'elle est utilisée isolément.

Le document de brevet américain US-A-5 859 156 décrit un procédé de préparation de polyisoprènes au moyen d'un système catalytique à base de tétrachlorure de titane, d'un organoaluminium et d'un éther. Le taux maximal d'enchaînement *cis*-1,4 des polyisoprènes ainsi obtenus, mesuré par résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMN¹³C), est de 98,0 % (voir exemple 2, colonne 27, les taux d'enchaînements *trans*-1,4 et 3,4 étant alors de 1,0 % chacun).

Le but de la présente invention est de proposer de nouveaux polyisoprènes de synthèse et leur procédé de préparation, lesdits polyisoprènes présentant des taux d'enchaînements *cis*-1,4 qui sont nettement supérieurs à ceux obtenus à ce jour.

La demanderesse a découvert d'une manière inattendue qu'un système catalytique de type « préformé » à base d'au moins:

- un monomère diène conjugué,
- un sel d'un ou de plusieurs métaux de terre rare (métaux ayant un numéro atomique compris entre 57 et 71 dans le tableau périodique des éléments de Mendeleev) d'un acide phosphorique organique, ledit sel étant en suspension dans au moins un solvant hydrocarboné inerte, saturé et de type aliphatique ou alicyclique,
- un agent d'alkylation constitué d'un alkylaluminium de formule AlR_3 ou $HAIR_2$, le rapport molaire (agent d'alkylation / sel de terre rare) présentant une valeur allant de 1 à 5, et
- un donneur d'halogène constitué d'un halogénure d'alkylaluminium,

permet de polymériser l'isoprène avec une activité satisfaisante à des températures de polymérisation qui sont inférieures ou égales à 5° C, et d'obtenir à ces basses températures des polyisoprènes dont les taux d'enchaînements *cis*-1,4, mesurés à la fois selon la technique de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 et selon la technique de dosage par moyen infrarouge, sont strictement supérieurs à 99,0 %.

WO 02/38635

PCT/EP00/12489

Ce système catalytique selon l'invention permet par exemple d'obtenir des polyisoprènes qui sont tels que lesdits taux d'enchaînements cis-1, 4, mesurés par l'une et l'autre de ces techniques, peuvent être compris entre 99,0 % et 99,6 %, en incluant 99,6 %.

On notera que les polymérisations peuvent être mises en œuvre dans un solvant hydrocarboné inerte, ou bien en masse, c'est-à-dire sans solvant.

Avantageusement, ce système catalytique permet, à des températures de polymérisation allant de -55°C à -20°C , d'obtenir des polyisoprènes dont les taux d'enchaînements cis-1,4, mesurés par l'une et l'autre des techniques précitées, sont égaux ou supérieurs à 99,3 %, et en particulier par exemple à un domaine allant de 99,3 % à 99,6 %.

A titre encore plus avantageux, ce système catalytique permet, à des températures de polymérisation allant de -55°C à -40°C , d'obtenir des polyisoprènes dont les taux d'enchaînements cis-1,4, également mesurés par l'une et l'autre des techniques précitées, sont égaux ou supérieurs à 99,5 %, et sont par exemple égaux à 99,6 %.

On notera que ces valeurs de taux d'enchaînements cis-1,4 qui sont très proches de la valeur de 100 % qui caractérise le caoutchouc naturel, n'ont jamais été réellement atteintes à ce jour. Le domaine de taux d'enchaînements cis-1,4 mesuré selon la présente invention tient compte de mesures établies au moyen, d'une part, de la technique de dosage par moyen infrarouge après un calibrage des échantillons de polyisoprène réalisé dans le cadre de l'analyse RMN ^{13}C et, d'autre part, de l'analyse RMN ^{13}C , les mesures obtenues par l'une de ces techniques étant confirmées par l'autre (à l'incertitude de mesure près de plus ou moins 0,1 %, qui est inhérente à chacune de ces deux techniques). La précision de ces valeurs de taux d'enchaînements cis-1,4 est ainsi notablement accrue, par rapport à celle des valeurs de taux qui ont été mentionnées dans l'état de la technique à ce jour.

En particulier, l'analyse par RMN ^{13}C a mis en évidence l'absence totale d'enchaînements 1,2 et d'enchaînements trans-1,4 dans les échantillons de polyisoprène selon l'invention.

On notera en outre que le taux particulièrement élevé d'enchaînements cis-1,4 obtenu pour les polyisoprènes selon l'invention est indépendant de la quantité de système catalytique utilisée.

WO 02/08635

PCT/EP00/12489

On notera par ailleurs que les polyisoprènes ainsi obtenus présentent une viscosité élevée.

Concernant les systèmes catalytiques selon l'invention, on notera qu'ils sont caractérisés par des rapports molaires (agent d'alkylation / sel de terre rare) compris entre 1 et 5 ce qui, d'une manière surprenante, est extrêmement réduit par rapport aux rapports molaires égaux ou supérieurs à 20 qui ont été utilisés à ce jour pour polymériser l'isoprène.

A titre de monomère diène conjugué utilisable pour « préformer » le système catalytique selon l'invention, on peut citer le 1, 3-butadiène, à titre préférentiel.

On peut également citer le 2-méthyl 1, 3-butadiène (ou isoprène), les 2, 3-di (alcoyle en C1 à C5) 1, 3-butadiène tels que par exemple le 2, 3 diméthyl-1, 3-butadiène, le 2, 3-diéthyl-1, 3-butadiène, le 2-méthyl 3-éthyl 1, 3-butadiène, le 2-méthyl 3-isopropyl 1, 3-butadiène, le phényl 1, 3-butadiène, le 1, 3-pentadiène, le 2, 4-hexadiène, ou tout autre diène conjugué ayant entre 4 et 8 atomes de carbone.

On notera que le rapport molaire (monomère / sel de terre rare) peut présenter une valeur allant de 25 à 50.

Selon une autre caractéristique de l'invention, ledit sel de terre rare est constitué d'une poudre non hygroscopique ayant une légère tendance à s'agglomérer à la température ambiante.

- Selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention, le solvant hydrocarboné inerte dans lequel ledit sel de terre rare est en suspension est un solvant aliphatique ou alicyclique de bas poids moléculaire, tel que le cyclohexane, le méthylcyclohexane, le n-heptane, ou un mélange de ces solvants.

- Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le solvant utilisé pour la suspension du sel de terre rare est un mélange d'un solvant aliphatique de haut poids moléculaire comprenant une huile paraffinique, par exemple de l'huile de vaseline, et d'un solvant de bas poids moléculaire tel que ceux susmentionnés (par exemple le méthylcyclohexane).

WO 02/38635

PCT/EP00/12489

On réalise cette suspension en procédant à un broyage dispersif du sel de terre rare dans cette huile paraffinique, de sorte à obtenir une suspension très fine et homogène dudit sel.

5 Selon une autre caractéristique de l'invention, ledit système catalytique comprend le métal de terre rare selon une concentration égale ou sensiblement égale à 0,02 mol/l.

Selon un exemple préférentiel de réalisation de l'invention, on utilise à titre de sel un tris[bis(2-éthylhexyl)phosphate] dudit ou desdits métaux de terre rare.

10 A titre encore plus préférentiel, ledit sel de terre rare est le tris[bis(2-éthylhexyl)phosphate] de néodyme.

A titre d'agent d'alkylation utilisable dans le système catalytique selon l'invention, on peut citer des alkylaluminiums tels que:

- des trialkylaluminiums, par exemple le triisobutylaluminium, ou
- 15 - des hydrures de dialkylaluminium, par exemple l'hydruide de diisobutylaluminium.

On notera que cet agent d'alkylation est de préférence constitué de l'hydruide de diisobutylaluminium (appelé HDiBA dans la suite de la présente description).

20 A titre de donneur d'halogène utilisable dans le système catalytique selon l'invention, on peut citer des halogénures d'alkylaluminium, de préférence le chlorure de diéthylaluminium (appelé CDEA dans la suite de la présente description).

On notera que le rapport molaire (donneur d'halogène / sel de terre rare) peut présenter une valeur allant de 2,6 à 3.

Selon l'invention, le procédé de préparation dudit système catalytique consiste:

- 25 - dans une première étape, à réaliser une suspension dudit sel de terre rare dans ledit solvant,
- dans une seconde étape, à ajouter à la suspension ledit monomère diène conjugué,
- dans une troisième étape, à ajouter ledit agent d'alkylation à la suspension comprenant ledit monomère pour l'obtention d'un sel alkylé, et
- 30 - dans une quatrième étape, à ajouter ledit donneur d'halogène au sel alkylé.

WO 02/06635

PCT/EP01/12489

Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

5 I. PREPARATION DE SYSTEMES CATALYTQUES SELON L'INVENTION:

1) Synthèse d'un sel de phosphate organique de néodyme selon l'invention :

On a réalisé une pluralité d'essais pour la synthèse de ce sel. On a utilisé pour chacun de ces essais une même méthode de synthèse, qui est détaillée ci-après.

a) Synthèse d'une solution aqueuse de néodyme $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

Dans un b cher de 600 ml de forme « haute », on pèse 96 g de Nd_2O_3 (commercialisé par la société RHODIA), qui a été dosé par complexométrie à 85,3 % en Nd (85,7 % en théorie), soit pr senteant 0,57 mol de Nd.

On ajoute 80 ml d'eau déminéralisée. Sous une hotte aspirante, avec une agitation magnétique et à température ambiante, on ajoute lentement 150 ml d'HCl concentré à 36 % en poids ($d = 1,18$), soit 1,75 mol d'HCl (rapport molaire $\text{HCl}/\text{Nd} = 1,75/0,57 = 3,07$).

La réaction $\text{Nd}_2\text{O}_3 + 6 \text{HCl} + 9 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est très exothermique.

Lorsque tout l'acide chlorhydrique a été ajouté, on porte la solution à ébullition sous agitation magnétique, pour éliminer l'excès d'acide chlorhydrique. La solution aqueuse de NdCl_3 est limpide et de couleur mauve. Il ne reste pas de produit insoluble (Nd_2O_3).

On procède ensuite à l'évaporation de cette solution jusqu'à obtenir un volume d'environ 130 ml dans le b cher. La solution de $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est alors très concentrée (elle cristallise à température ambiante).

Puis on verse dans un bidon de 10 litres contenant 4500 ml d'eau déminéralisée la solution concentrée de NdCl_3 sous agitation et à température ambiante (en utilisant un moteur avec agitateur en forme d'ancre).

Le pH de la solution, mesuré à 25  C, est voisin de 4.

WO 02/38635

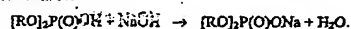
PCT/EP01/12469

Puis on ajoute à la solution 1500 ml d'acétone technique. Il ne reste pas de produit insoluble, et la solution ainsi obtenue est de couleur rose.

b) Synthèse d'un phosphate organique de sodium de formule $(RO)_2P(O)ONa$ (R=2-éthylhexyl):

Dans un b cher de 5 litres contenant 1500 ml d'eau déminéralisée, on dissout 68 g de NaOH en pastilles, soit 1,70 mol. Dans un autre b cher de 3 litres contenant 500 ml d'ac t ne, on dissout 554 g d'un acide phosphorique organique (l'acide bis(2-éthylhexyl) phosphorique, répertorié dans l'ouvrage « Aldrich » sous la référence 23,782-5), soit 1,72 mol de cet acide. Le rapport molaire NaOH / acide phosphorique organique est de 1,70 / 1,72, soit 0,99.

  température ambiante et en agitant à la main à l'aide d'un agitateur en verre, on verse la solution dudit acide phosphorique organique dans la solution de NaOH. La réaction est la suivante :



Elle est légèrement exothermique, et l'on obtient une solution homogène de couleur jaunâtre. Le pH de la solution, mesuré à 25  C, est voisin de 7.

c) Synthèse d'un sel phosphaté de néodyme de formule $(RO)_2P(O)O)_2Nd$:

- On verse sous vive agitation (moteur avec agitateur en forme d'ancrer) et à température ambiante la solution de phosphate organique de Na obtenue au paragraphe b) ci-dessus dans la solution aqueuse de $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ obtenue au paragraphe a) ci-dessus.

Il se forme immédiatement un précipité blanc très fin. On maintient le mélange obtenu sous agitation pendant 30 minutes, après l'addition de tout le phosphate organique de Na (selon un rapport molaire $(RO)_2P(O)ONa/NdCl_3 = 1,70/0,57 = 2,98$). La réaction est la suivante :



WO 02/38635

PCT/EP01/12489

On récupère et on lave le sel phosphaté de néodyme ainsi obtenu dans une centrifugeuse équipée d'une "chaussette".

Le pH des eaux « mètres » est compris entre 3 et 4 à 25° C. Ces eaux « mètres » sont incolores et limpides.

- 5 On scinde en deux échantillons le sel obtenu, puis on lave chaque échantillon avec un mélange acétone/ eau déminéralisée en réalisant trois fois le cycle de lavage décrit ci-dessous, afin d'éliminer tous les chlorures.

- Chaque cycle de lavage est réalisé dans un seau de 10 litres en matière plastique contenant initialement 2 litres d'acétone. On procède à l'homogénéisation de chaque échantillon et de l'acétone au moyen d'un homogénéiseur « Ultra-Turrax » pendant environ 1 minute, afin d'obtenir une solution de type lait.

On ajoute ensuite 4 litres d'eau déminéralisée dans le seau, puis on homogénéise le mélange obtenu au moyen du même homogénéiseur pendant 3 minutes.

- On procède à la centrifugation du mélange ainsi obtenu puis on récupère le sel phosphaté de néodyme dans la "chaussette".

Sur la dernière eau de lavage, le test analytique qualitatif des chlorures est quasi-négatif (la réaction est: $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 \text{ (milieu } \text{HNO}_3) \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$).

- On sèche le sel de néodyme ainsi lavé dans une étuve à 60° C, sous vide et avec courant d'air pendant environ 80 heures.

Le rendement final pour chacun des essais de synthèse réalisés est compris entre 95 % et 98 %, suivant les pertes dues aux lavages. On obtient à chaque fois environ 600 g de sel phosphaté de néodyme à l'état sec.

- Les teneurs massiques en néodyme, déterminées par complexométrie, sont comprises entre 12,9 % et 13,0 % (pour un taux théorique = $[144,24 / 1108,50] \times 100 = 13,01 \%$, avec 144,24 g/mol = masse molaire du néodyme).

WO 02/38635

PCT/EP00/12489

2) Synthèse de systèmes catalytiques « préformés » selon l'invention:

a) Composition des systèmes catalytiques selon l'invention:

- 5 Chacun de ces systèmes comprend un sel phosphaté de néodyme tel que synthétisé selon le paragraphe 1) ci-dessus, qui est en suspension dans un solvant hydrocarboné inerte de bas poids moléculaire (constitué de cyclohexane, « CH » en abrégé ci-après ou de méthylcyclohexane, « MCH » en abrégé ci-après).

Ces systèmes catalytiques sont caractérisés par les rapports molaires relatifs suivants,
10 par rapport au sel de néodyme :

Sel de Nd / butadiène (Bd ci-après) / HDIBA / CDEA = 1 / 50 / 1,8 à 4 / 2,6 ou 3.

b) Procédé de synthèse de ces systèmes catalytiques:

15 - Première étape :

En vue de l'obtention de ces systèmes catalytiques, on verse 15,6 g du sel de néodyme, à l'état de poudre, dans un réacteur de 1 litre préalablement nettoyé de ses impuretés. On soumet ensuite ce sel à un barbotage à l'azote par le fond du réacteur, pendant une durée de
15 min.

20

- Seconde étape :

On introduit 90 % (fraction massique) du solvant mentionné au paragraphe a) ci-dessus dans le réacteur contenant le sel de néodyme.

Lorsque le solvant utilisé est le cyclohexane, la durée de mise en contact du sel de néodyme avec ce solvant varie de 2 heures à 4 heures, et la température de mise en contact varie de 30° C à 60° C. Lorsque le solvant utilisé est le méthylcyclohexane, la durée de mise en contact du sel de néodyme avec ce solvant est de 30 min., et la température de mise en contact est de 30° C.

WO 02/38635

PCT/EP01/12489

- Troisième étape :

On introduit ensuite du butadiène dans le réacteur (selon le rapport molaire sel / butadiène de 1/50 mentionné au paragraphe a) ci-dessus), à une température de 30° C, en vue de la « préformation » de chaque système catalytique.

5

- Quatrième étape :

On introduit ensuite dans le réacteur de l'hydruure de diisobutylaluminium (HDIBA) à titre d'agent d'alkylation du sel de néodyme, selon une concentration d'environ 1 M, ainsi qu'une quantité du solvant précité à la seconde étape correspondant à une fraction massique de 5 % de la totalité dudit solvant. La durée de l'alkylation est de 15 min. et la température de la réaction d'alkylation est de 30° C.

10

- Cinquième étape :

On introduit ensuite dans le réacteur du chlorure de diéthylaluminium (CDEA) à titre de donneur d'halogène, selon une concentration d'environ 1 M, ainsi qu'une quantité du solvant précité à la seconde étape correspondant à la fraction massique restante de 5 % de la totalité dudit solvant. La température du milieu réactionnel est portée à 60° C.

15

- Sixième étape :

On procède ensuite à une « préformation » (ou vieillissement) du mélange ainsi obtenu en maintenant cette température de 60° C pendant une durée variant de 2 heures à 4 heures.

20

- Septième étape :

On obtient ainsi environ 700 ml d'une solution de système catalytique. On procède à la vidange du réacteur et l'on transfère cette solution dans une bouteille "Steinie" de 750 ml, préalablement lavée, séchée et soumise à un barbotage à l'azote.

25

On stocke finalement la solution catalytique sous atmosphère d'azote dans un congélateur, à la température de -15° C.

WO 02/28635

PCT/EP01/12499

Tableau récapitulatif des systèmes catalytiques préparés :

Systèmes catalytiques	Solvatation (solvant / durée / T)	Bd/ Nd (mol)	Al/ Nd (mol)	Alkylation Durée / T	Cl/ Nd (mol)	Préformation Avec CDEA Durée / T
Système 1	CH 2 h, 30° C	50	4	15 min. / 30° C	3	4 h, 60° C
Système 2	CH 4 h, 60° C	50	3	15 min. / 30° C	3	2 h, 60° C
Système 3	MCH 30 min., 30° C	50	3	15 min. / 30° C	3	4 h, 60° C
Système 4	MCH 30 min., 30° C	50	1,8	15 min. / 30° C	3	2 h, 60° C
Système 5	MCH 30 min., 30° C	50	1,8	15 min. / 30° C	2,6	2 h, 60° C
Système 6	CH 2 h, 60° C	50	4	15 min. / 30° C	3	2 h, 60° C

WO 02/38635

PCT/EP01/12499

II. Polymérisation de l'isoprène en moyen des systèmes catalytiques précités :

1) Exemples de polymérisation de l'isoprène à une température de -15°C

Au moyen du système catalytique I précité:

a) Procédé de polymérisation utilisé :

On a utilisé, à titre de réacteur de polymérisation, une bouteille "Steinle" de 250 ml. On a réalisé chaque réaction de polymérisation, soit dans des conditions statiques dans un congélateur (bouteille placée dans un bain de glycol), soit d'une manière dynamique (par agitation de la bouteille dans un bac à glycol).

On a utilisé une coupe de vapocraquage de naphta en C5, dans le but d'en extraire de l'isoprène présentant une pureté proche de 100 %. A cet effet, on a procédé à une purification classique en laboratoire, consistant successivement en :

- une distillation de cette coupe C5 sur de l'anhydride maléique pour éliminer le cyclopentadiène résiduel, suivie
- d'un passage sur une colonne d'alumine pour éliminer les impuretés polaires, et
- d'un barbotage à l'azote pendant 20 min., juste avant la réaction de polymérisation.

On a déterminé, par la technique de chromatographie en phase gazeuse (CPG), la fraction massique de l'isoprène extrait de cette coupe C5, qui est de 99,2 %.

On a mis en oeuvre chaque réaction de polymérisation de l'isoprène (10 g par bouteille) dans le cyclohexane à -15°C , sous atmosphère inerte d'azote, avec un rapport massique Solvant/Monomère (S/M) égal à 9.

On a fait varier dans les divers exemples de polymérisation la base catalytique en néodyme de 150 μmol à 500 μmol pour 100 g de monomère (quantité de néodyme exprimée en μMol ci-après). L'étanchéité de la bouteille est assurée par un ensemble de type "joint-capsule percée" permettant l'injection du système catalytique au moyen d'une seringue.

En fin de polymérisation, tout en ajoutant 100 ml de solvant supplémentaire pour fluidifier le milieu, on ajoute de l'acétylacétone (1 ml d'une solution de concentration 1M dans le cyclohexane) pour stopper la réaction et de la N-1,3-diméthylbutyl-N'-phényl-p-phénylènediamine (6PPD en abrégé) comme agent de protection (selon un volume de 2 ml à

WO 02/38635

PCT/KP01/12489

une concentration de 10 g/l dans le cyclohexane, soit une masse de 0,02 g).

On extrait ensuite le polyisoprène de chaque solution polymérique ainsi obtenue par stripping à la vapeur d'eau pendant 30 min., en présence de lactate de calcium (on utilise 2 ml de tamol et 50 ml de CaCl_2 à 30 g/l). On sèche ensuite pendant environ 18 heures chaque solution extraite dans une étuve à 50° C sous vide (à une pression de 200 mm Hg), avec un léger courant d'azote pendant environ 72 heures.

b) Résultats obtenus :

10 La mesure du taux de conversion de l'isoprène en polyisoprène en fonction du temps de réaction est utilisée pour décrire la cinétique de polymérisation.

La viscosité inhérente η_{inh} à 0,1 g/dl dans le toluène et la viscosité Mooney ML(1+4) (mesurée selon la norme ASTM D-1646), caractérisent la macrostructure de chaque polyisoprène obtenu.

15 Pour déterminer la microstructure des polyisoprènes, on a utilisé la technique d'analyse RMN¹³C (méthode absolue d'une grande précision) et MIR (moyen infrarouge), comme cela est détaillé à l'annexe 1 jointe. Ces techniques ont permis d'établir, à l'incertitude de 0,1 % près, les taux d'enchaînements cis-1,4 et 3,4 (l'analyse RMN¹³C ayant mis en évidence l'absence d'enchaînements trans-1,4 ou 1,2).

20 On notera que la seconde technique MIR est d'une grande précision pour la détermination du taux de motifs 3,4, du fait qu'elle utilise les échantillons de polyisoprène ayant été préalablement étalonnés pour l'analyse RMN¹³C.

25 Le tableau 1 ci-après détaille les conditions opératoires suivies pour chaque polymérisation et les caractéristiques macrostructurales et microstructurales de chaque polyisoprène obtenu.

WO 02/38635

PCT/EP01/12499

TABLEAU 1 :

Essais	Conditions de polymérisation				Caractéristiques des polyisoprènes			
	type de réacteur	Quantité de Nd (μ Mcm)	Temps de réaction (heures)	Taux de conversion (%)	Viscosité inhérente (dl/g)	ML(1+4)	Taux de cis-1,4 par RMN ¹³ C	Taux de cis-1,4 par MMR
A	Statique	500	64	100	4,9	79	99,2	99,1
		400	64	100	5,3	87	-	-
B	Statique	400	64	100	5,2	82	-	-
		400	64	100	-	83	-	-
C	Statique	300	64	100	6,0	93	99,1	99,0
D	Statique	200	64	100	7,2	-	99,2	-
		150	64	100	8,5	-	99,2	-
E	Statique	150	64	100	8,6	-	-	-
		150	64	100	8,9	-	-	-
F	Statique	150	64	100	-	-	-	99,1
			47	98	8,0	-	-	99,2
			38	94	-	-	-	99,1
			22	60	7,4	-	-	99,2
			14	42	6,8	-	-	99,2

Ce tableau 1 montre que le système catalytique 1 selon l'invention permet d'obtenir
 5 avec une activité satisfaisante, à une température de polymérisation maintenue à -15° C, des polyisoprènes à taux de cis appartenant à un domaine allant de 99,0 % à 99,2 %, quelle que soit la quantité de base catalytique utilisée et quel que soit le taux de conversion atteint pour une quantité de base catalytique donnée.

Concernant la macrostructure des polyisoprènes obtenus, ces résultats montrent que
 10 l'agitation n'a pas d'influence sur le produit final. Bien que les vitesses de réaction soient relativement réduites, l'activité du système catalytique 1 n'est pas affectée et permet d'atteindre 100 % de conversion, même pour des polyisoprènes finsaux présentant une viscosité élevée.

WO 02/38635

PCT/EP01/12489

2) Exemples de polymérisation de l'isoprène à une température de -25° C
Au moyen des systèmes catalytiques 2, 3, 4 et 5 précités:

5 a) Procédé de polymérisation utilisé :

On a utilisé, à titre de réacteur de polymérisation, une bouteille "Steinie" de 750 ml, et l'on a mis en œuvre toutes les réactions de polymérisation de l'isoprène en statique dans un congélateur à -25° C (bouteille dans un bain de glycol).

10 La qualité de l'isoprène est celle décrite au paragraphe 1) ci-dessus. Le taux de conversion est de 100 % dans tous les cas (pour au moins 64 heures de temps de réaction).

On a réalisé chaque polymérisation comme indiqué au paragraphe 1), à ceci près que l'on a testé une pluralité de solvants de polymérisation et de rapports massiques solvant/monomère isoprène (S/M ci-après), pour les essais effectués.

15 En raison de la viscosité des solutions de polyisoprène obtenues, on leur a ajouté du solvant, avant de leur ajouter les agents de stoppage et de protection mentionnés au paragraphe 1).

On a ensuite extrait le polyisoprène de chaque solution de polyisoprène ainsi « fluidifiée », puis on a séché chaque solution extraite, le tout de la manière qui a été décrite au paragraphe 1).

b) Résultats obtenus :

25 Le tableau 2 ci-après présente les résultats obtenus (on se réfère au paragraphe 1) ci-dessus pour les conditions de mesures).

WO 02/38635

PCT/EP00/12489

TABLEAU 2 :

Essai	Syst. cat.	Conditions de polymérisation				Polyisoprènes obtenus		
		Solvant Do Polymérisat°	Quantité Nd (μ Mom)	Quantité isoprène (g)	Rapport S/M'	ML(1+4)	Taux de cis-1,4 par RMN ¹³ C	Taux de cis- 1,4 par MIR
G	2	aucun	500	50	0	52	-	99,3
			1000	50	0	35	-	99,3
		n-pentane	1000	50	1	30	99,4	99,4
		cyclopentane	1000	50	1	40	-	99,4
		CH	1000	50	1	34	-	99,3
		MCH	1000	50	1	39	-	99,3
H	3	MCH	1000	36	9	69	-	99,4
			700	36	9	79	-	99,4
I	3	MCH	700	72	5	80	-	99,5
J	3	MCH	700	72	5	79	-	99,5
K	3	MCH	700	72	5	81	-	99,4
L	3	MCH	700	72	5	84	-	99,4
		MCH	700	72	5	89	-	99,4
		MCH	700	72	5	97	-	99,3

5 Ces résultats montrent que les systèmes catalytiques 2 à 5 selon l'invention permettent d'obtenir avec une activité satisfaisante, à une température maintenue à -25° C, des polyisoprènes à taux d'enchaînements cis-1,4 qui sont en moyenne égaux à 99,4 %.

WO 02/38635

PCT/EP01/12489

Dans la mesure où cette température de polymérisation reste constante, la présence ou non de solvant, la nature de ce solvant (aliphatique ou alicyclique) et la quantité de solvant n'ont aucun effet sur les taux d'enchaînements cis-1,4.

Concernant les systèmes catalytiques utilisés, on notera que ces taux d'enchaînements cis-1,4 sont indépendants des rapports molaires HDiBA/Nd et CDEA/Nd.

Concernant les caractéristiques de macrostructure des polyisoprènes obtenus (mesures effectuées au moyen de la technique SEC, voir annexe 2 jointe), le polyisoprène obtenu pour l'essai G (système catalytique 2) avec une quantité de Nd de 500 µMcm présente :

- une masse moléculaire moyenne en nombre Mn de 338 475 g/mol, et
- un indice de polymolécularité Ip de 2,389.

Quant au polyisoprène obtenu pour l'essai K (système catalytique 3), il présente :

- une masse moléculaire moyenne en nombre Mn de 423 472 g/mol, et
- un indice de polymolécularité Ip de 2,483.

3) Exemples de polymérisation de l'isoprène à une température de -45° C
Au moyen du système catalytique 3 précité:

a) Procédé de polymérisation utilisé :

On a utilisé les mêmes conditions de polymérisation que celles détaillées au paragraphe 2) ci-dessus, à ceci près que l'on a maintenu la température de polymérisation à une valeur de -45° C (au lieu de -25° C).

b) Résultats obtenus :

Le tableau 3 ci-après présente les résultats obtenus (on se référera au paragraphe 1) ci-dessus pour les conditions de mesures).

WO 02/28635

PCT/EP99/12489

TABLEAU 3 :

Essai	Syst. Cat.	Conditions de polymérisation						Polyisoprènes	
		Quantité Nd (μ Mcm)	Quantité isoprène (g)	solvant	Rapport S/ M	Temps de réaction (h)	Taux de conversion (%)	Viscosité inhérente (dl/g)	Taux cis- 1,4 par MIR (%)
M.	3	700	72	MCH	5	144	14	6,3	99,6
		1500	72	MCH	5	144	22	5,4	99,6

5 Ces résultats montrent que le système catalytique 3 selon l'invention présente une activité suffisante pour polymériser l'isoprène à une température maintenue à la valeur constante de -45°C , en dépit de la vitesse de réaction réduite qu'il procure à cette très basse température.

On notera que les polyisoprènes ainsi obtenus présentent chacun un taux
10 d'enchaînements cis-1,4 de 99,6 %, taux extrêmement élevé.

4) Exemples de polymérisation de l'isoprène à une température de 0°C
au moyen des systèmes catalytiques 5 et 6 précités:

15 a) Procédé de polymérisation utilisé :

On a utilisé les mêmes conditions de polymérisation que celles détaillées au
paragraphe 1) ci-dessus (bouteille « Steinie de 250 ml avec 10 g d'isoprène par bouteille), à
ceci près que l'on a maintenu la température de polymérisation à une valeur de 0°C et que la
20 polymérisation a été mise en œuvre avec agitation dans un bac à glycol.

b) Résultats obtenus :

Le tableau 4 ci-après présente les résultats obtenus (on se référera au paragraphe 1)
25 pour les conditions de mesures).

WO 02/08635

PCT/EP01/12489

TABLEAU 4 :

Essai	Syst. Cat.	Conditions de polymérisation				Polyisoprènes obtenus			
		Rapport S/M	Quantité Nd (μ Mol)	Temps de réaction (h)	Taux de conversion (%)	Viscosité inhérente (dL/g)	ML(1-4)	Taux cis-1,4 (%) par RMN ¹³ C	Taux cis-1,4 (%) par MIR
N	6	9	130	48	100	-	97	99,1	-
O	5	9	500	18	100	7,6	97	-	99,0
			700	18	100	5,8	84	-	99,1
P	5	9	700	0,25	15	-	-	-	-
				1,5	50	-	-	-	-
				2	60	4,9	-	-	99,1
				18	100	6,0	-	-	99,5
Q	5	9	700	18	100	-	85	-	99,0
		7	700	18	100	-	86	-	99,3

Ces résultats montrent que les systèmes catalytiques 5 et 6 selon l'invention permettent d'obtenir avec une activité satisfaisante, à une température maintenue à 0° C, des polyisoprènes à taux d'enchassements cis-1,4 qui appartiennent à un domaine allant de 99,0 % à 99,1 %.

Pour un rapport solvant de polymérisation/monomère (cyclohexane/isoprène) égal à 9 (soit 10 % en concentration), on notera que les polyisoprènes obtenus avec le système catalytique 5 selon l'invention présentent au bout de 18 heures (100 % de conversion) une viscosité Mooney élevée et reproductible d'environ 85.

Concernant les caractéristiques de macrostructure des polyisoprènes obtenus (mesures effectuées au moyen de la technique SEC, voir annexe 2 jointe), le polyisoprène obtenu pour l'essai N (système catalytique 6) présente :

- une masse moléculaire moyenne en nombre M_n de 930 299 g/mol, et
- un indice de polymolécularité I_p de 2,46.

WO 02/38635

PCT/EP01/12489

ANNEXE I :Détermination de la microstructure des polyisoprènes1) Par la technique de résonance magnétique nucléaire du carbone 13
5 (analyse RMN 13 C) :a) Préparation des échantillons :

2 g de polyisoprène sont extraits à l'acétone au reflux pendant 8 heures. Le
10 polyisoprène extrait est ensuite séché à température ambiante et sous vide pendant 24 heures.
Puis ce polyisoprène séché est remis en solution dans du chloroforme. La solution de
polyisoprène est filtrée et le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif pendant 4 heures (la
température du bain est de 40° C).

Pour l'analyse, on solubilise environ 600 mg du polyisoprène ainsi préparé dans du
15 CDCl_3 (2 ml), directement dans un tube RMN ^{13}C .

b) Caractéristiques de l'appareillage :

- Spectrophotomètre commercialisé sous la dénomination « BRUKER AM250 ».
- 20 - Fréquence de résonance (SFO) = 62,9 MHz
- Programme d'impulsion : INVGATEAU (suppression de l'effet « NOE » pour
l'analyse quantitative en RMN du ^{13}C).
- Durée d'impulsion : 9 μs (90°).
- Durée de relaxation : 10 s.
- 25 - Nombre de transitoires accumulés (NS) = 8192.

c) Attribution des pics du spectre :

L'identification des pics a été faite d'après :

- 30 Quang Thn Pham, R. Petiaud, H. Waton, M.F. Llauro Darricades, "Proton and NMR
Spectra of Polymers", 1991, Penton Press.

WO 02/38635

PCT/EP00/12489

d) Méthode d'intégration:

- Pas de motifs 1-2 détectés.
- Le rapport entre les taux de 3-4 et de 1-4 est déterminé à l'aide des carbones
- 5 éthyléniques. La teneur en enchaînements 1-4 trans et 1-4 cis dans le polyisoprène est calculée avec les carbones aliphatiques.

2) Par la technique de dosage par moyen infrarouge (MIR):

10

a) Préparation des échantillons:

Pour ce dosage infrarouge, on utilise le polyisoprène tel que préparé au paragraphe 1) ci-dessus, pour la RMN (l'échantillon est extrait à l'acétone puis est séché en étuve).

- 15 Une solution du polyisoprène à 10 g/l exactement dans le CCl_4 est analysée à l'aide d'une cellule de KBr de 0,2 mm d'épaisseur.

b) Appareillage:

20

- Spectrophotomètre commercialisé sous la dénomination « BRUKER IFS88 ».

- Conditions d'enregistrement:

- ouverture du faisceau : maximale ;
- résolution : 2 cm^{-1} ;
- vitesse du miroir mobile : $0,639 \text{ cm.s}^{-1}$;
- 25 détecteur : DTGS ;
- accumulations : 64 scan ;
- temps de purge : 3 mn ;
- fenêtre spectrale : $4000 \text{ à } 400 \text{ cm}^{-1}$;
- spectres enregistrés en transmittance ;
- 30 référence : solvant CCl_4 .

WO 02/38635

PCT/EP00/12489

- Traitement des spectres ;
- transfert sur micro-ordinateur ;
- traitement avec le logiciel « OPUS » de « BRUKER ».

5 c) Attribution des pics du spectre:

Des études spectrales et le contenu des documents suivants ont permis de déterminer les bandes caractéristiques des différents modes d'enchevêtrement :

- 10 - Y. Tanaka, Y. Takeuchi, M. Kobayashi, H. Tadokoro, *Journal of Polymer Science, Part A-2*, 1971, 9(1), 43-57.
- J.P. Kistel, G. Friedman, B. Kaempf, *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1967, n°12.
- F. Assioma, J. Marchal, *C. R. Acad. Sc. Paris, Ser C*, 1968, 266(22), 1563-6
- 15 et *Ser D*, 1968, 266(6), 369-72.
- T.F. Banigan, A.J. Verbiscar, T.A. Oda, *Rubber Chemistry and Technology*, 1982, 55(2), 407-15.

La conformation 2-4 présente deux bandes caractéristiques :

- 20 - une bande à 880 cm^{-1} de forte intensité correspondant aux vibrations de déformation hors du plan ($\delta\text{ C-H}$) des hydrogènes terminaux du groupement vinylique ($=\text{CH}_2$).
- une bande à 3070 cm^{-1} correspondant aux elongations $\nu\text{ C-H}$ de ce même groupement ($=\text{CH}_2$).

- 25 La conformation 1-4 cis possède une bande caractéristique vers 3030 cm^{-1} . Cette bande correspond aux vibrations d'elongation $\nu\text{ C-H}$ du groupement $=\text{CH}$.

- La bande correspondant aux vibrations de déformation symétrique des groupements méthyles ($\delta\text{ CH}_3$) est une bande complexe qui intègre les trois conformations. L'absorption correspondant aux $\delta\text{ CH}_3$ de la conformation 1-4 trans est maximale vers 1385 cm^{-1} ; il s'agit d'un épaulement de cette bande.
- 30

WO 02/38635

PCT/KR00/12489

d) Méthode d'intégration:

Les bandes du 3-4 et du 1-4 cis sont intégrées selon le mode de la surface tangentielle.

Le maximum d'absorption du 1-4 trans se situe en épaulement de la bande intense des
5 5 CH₃. La méthode la plus adaptée dans ce cas est la mesure de la hauteur de bande avec
comme ligne de base la tangente de la bande des 5 CH₃.

e) Courbes d'étalonnage:

10 Expression de la loi de Beer-Lambert:

$$D_o(v \text{ ou } \delta) = \varepsilon(v \text{ ou } \delta) \cdot c \quad \text{avec:}$$

$D_o(v \text{ ou } \delta)$ = densité optique de la bande v ou δ ;

$\varepsilon(v \text{ ou } \delta)$ = coefficient d'extinction molaire de l'analyte responsable de la bande v ou

15 δ ;

c = concentration molaire de l'analyte ; et

e = épaisseur de l'échantillon.

Des polyisoprènes commerciaux (commercialisés sous les dénominations « IR305 »,
20 « NATSYN 2200 » et « SKI-3S »), un polyisoprène synthétisé au laboratoire (MC78) et du
caoutchouc naturel (NR) sont pris comme étalons. Comparés à iso-concentration (solutions),
la loi peut donc s'écrire :

$$D_x = K \cdot X$$

avec :

25 D_x = valeur de l'intégration de la bande correspondant au motif X ,

X = taux de motif X dans la gomme (déterminé par RMN¹³C), et

K = constante d'étalonnage.

Les courbes d'étalonnage $D_x = f(X)$ peuvent donc être tracées pour chacun des motifs.

WO 02/38635

PCT/EP01/12489

ANNEXE 2 :

Détermination de la distribution des masses moléculaires des élastomères obtenus par la technique de chromatographie d'exclusion par la taille (SEC).

5 a) Principe de la mesure.

La chromatographie d'exclusion par la taille ou SEC (size exclusion chromatography) permet de séparer physiquement les macromolécules suivant leur taille à l'état gonflé sur des colonnes remplies de phase stationnaire poreuse. Les macromolécules sont séparées par leur

10 volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier.

Sans être une méthode absolue, la SEC permet d'appréhender la distribution des masses moléculaires d'un polymère. A partir de produits étalons commerciaux, les différentes masses moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) peuvent être déterminées et l'indice de polydispersité calculé ($I_p = M_w/M_n$).

15

b) Préparation des échantillons.

Il n'y a pas de traitement particulier de l'échantillon de polymère avant analyse. Celui-ci est simplement solubilisé dans du tétrahydrofur à une concentration d'environ 1 g/l.

20

c) Analyse SEC.

L'appareillage utilisé est un chromatographe « WATERS, modèle 150C ». Le solvant d'éluion est le tétrahydrofurane, le débit de 0,7 ml/min, la température du système de 35°C et la durée d'analyse de 90 min. On utilise un jeu de quatre colonnes en série, de dénominations commerciales « SHODEX KS807 », « WATERS type STYRAGEL HMW7 » et deux « WATERS STYRAGEL HMW6E ».

25

Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est 100 µl. Le détecteur est un réfractomètre différentiel « WATERS modèle RI32X » et le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système « WATERS MILLENNIUM » (version 3.00).

30

WO 02/38635

PCT/EP00/12489

REVENDICATIONS

1) Polyisoprène de synthèse, caractérisé en ce qu'il présente un taux d'enchaînements cis-1,4, mesuré selon la technique de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 et selon la technique de dosage par moyen infrarouge, qui est strictement supérieur à 99,0 %.

2) Polyisoprène de synthèse selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit taux d'enchaînements cis-1,4, mesuré selon la technique de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 et selon la technique de dosage par moyen infrarouge, est égal ou supérieur à 99,3 %.

3) Polyisoprène de synthèse selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit taux d'enchaînements cis-1,4, mesuré selon la technique de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 et selon la technique de dosage par moyen infrarouge, est égal ou supérieur à 99,5 %.

4) Polyisoprène de synthèse selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit taux d'enchaînements cis-1,4, mesuré selon la technique de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 et selon la technique de dosage par moyen infrarouge, est égal à 99,6 %.

5) Procédé de préparation d'un polyisoprène de synthèse selon une des revendications précédentes, ledit procédé consistant essentiellement à faire réagir un système catalytique en présence d'isoprène, caractérisé en ce qu'il consiste :

- à utiliser, à titre de système catalytique, un système à base d'au moins :
 - un monomère diène conjugué,
 - un sel d'un ou plusieurs métaux de terre rare d'un acide phosphorique organique,
 - un agent d'alkylation constitué d'un alkylaluminium répondant à la formule AlR_3 ou $HAIR_3$, et
 - un donneur d'halogène constitué d'un halogénure d'alkylaluminium,

WO 02/38635

PCT/KR91/12499

ledit sel étant en suspension dans au moins un solvant hydrocarboné inerte, saturé et de type aliphatique ou alicyclique qui est compris dans ledit système catalytique, et le rapport molaire (agent d'alkylation / (5)) de terre rare) appartenant à un domaine allant de 1 à 5, et

- 5 • à mettre en œuvre la réaction de polymérisation de l'isoprène à une température inférieure ou égale à 5° C, dans un solvant de polymérisation hydrocarboné inerte ou en masse, pour que ledit polyisoprène présente un taux d'enchaînements cis-1,4, mesuré selon la technique de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 et selon la technique de dosage par moyen infrarouge, qui soit strictement supérieur à 99,0 %.

10

- 6) Procédé de préparation selon la revendication 5 d'un polyisoprène de synthèse, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en œuvre ladite réaction de polymérisation à une température allant de -55° C à -20° C, pour que ledit polyisoprène présente un taux d'enchaînements cis-1,4, mesuré selon la technique de résonance magnétique nucléaire du
- 15 carbone 13 et selon la technique de dosage par moyen infrarouge, qui soit égal ou supérieur à 99,3 %.

- 7) Procédé de préparation selon la revendication 5 d'un polyisoprène de synthèse, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en œuvre ladite réaction de polymérisation à une
- 20 température allant de -55° C à -40° C, pour que ledit polyisoprène présente un taux d'enchaînements cis-1,4, mesuré selon la technique de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 et selon la technique de dosage par moyen infrarouge, qui soit égal ou supérieur à 99,5 %.

- 8) Procédé de préparation d'un polyisoprène de synthèse selon une des revendications 5 à 7, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser, à titre de système catalytique, un système qui est tel que ledit sel de terre rare est un tris[bis(2-éthylhexyl)phosphate] de terre(s) rare(s).

- 9) Procédé de préparation d'un polyisoprène de synthèse selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser, à titre de système catalytique, un système qui est tel
- 30 que ledit sel de terre rare est le tris[bis(2-éthylhexyl)phosphate] de néodyme.

WO 02/38635

PCT/EP01/12489

- 10) Procédé de préparation d'un polyisoprène de synthèse selon une des revendications 5 à 9, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser, à titre de système catalytique, un système comprenant ledit ou lesdits métaux de terre rare selon une concentration égale ou sensiblement égale à 0,02 mol/L.
- 5
- 11) Procédé de préparation d'un polyisoprène de synthèse selon une des revendications 5 à 10, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser, à titre de système catalytique, un système qui est tel que le rapport molaire (donneur d'halogène/ sel) appartient à un domaine allant de 2,6 à 3.
- 10
- 12) Procédé de préparation d'un polyisoprène de synthèse selon une des revendications 5 à 11, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser, à titre de système catalytique, un système qui est tel que le rapport molaire (monomère diène conjugué / sel) appartient à un domaine allant de 25 à 50.
- 15
- 13) Procédé de préparation d'un polyisoprène de synthèse selon une des revendications 5 à 12, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser, à titre de système catalytique, un système qui est tel que ledit monomère diène conjugué est le butadiène.
- 20
- 14) Procédé de préparation d'un polyisoprène de synthèse selon une des revendications 5 à 13, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser, à titre de système catalytique, un système qui est tel que ledit agent d'alkylation est l'hydruo de diisobutylaluminium.
- 25
- 15) Procédé de préparation d'un polyisoprène de synthèse selon une des revendications 5 à 14, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser, à titre de système catalytique, un système qui est tel que ledit donneur d'halogène est le chlorure de diéthylaluminium.

【 國際調查報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inventor's Application No. PC/P 01/12489
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F136/08 C08F136/04 C08F4/54		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Literature documentary searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F		
Classifications searched other than literature documentation to the extent that such documents are included in the search results		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base used, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 864 278 A (LA HEIJ GERARDUS E ET AL) 4 February 1976 (1975-02-04) column 3, line 57 - line 59 example 1	1-4
A	—	1-15
X	US 4 128 708 A (LIAKHOVICH ALEXANDR G ET AL) 5 December 1978 (1978-12-05) column 5, line 40 - line 42 example 6	1-4
A	—	1-15
A	EP 0 846 707 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 10 June 1998 (1998-06-10) page 3, line 3 - line 15 page 5, line 20 - line 48 page 6, line 7 - line 34 examples 1, 20 claims 1-10	1-15
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "P" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the prior art of another claim or other special reason (as specified) "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means "D" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, each contribution being obvious to a person skilled in the art "S" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 March 2002		Date of mailing of the international search report 10/04/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 2915 Patentstrasse 2 8001 Zürich, Switzerland Tel. (+41-75) 365-2500, 2501, 2511 Fax: (+41-75) 365-2511		Authorized officer Denis, C

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		IPC Class. No. PC1/22 01/12489
C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Description of document, with key data, where appropriate, at the relevant passage	Relevance to claim No.
A	EP 0 304 088 A (ASAHI CHEMICAL IND) 22 February 1989 (1989-02-22) page 4, line 26 -page 5, line 32 page 7, line 43 -page 8, line 47 examples 1,5 claims 1-27	1-15

Form PCT/ISA210 (publication of requests prior) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				Int. Appl. No. PCT/JP 01/12489	
Patent documents cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
US 3864278	A	04-02-1975	GB	1408620 A	01-10-1975
			BE	807698 A2	24-05-1974
			CA	1013896 A1	12-07-1977
			DE	2360152 A1	06-06-1974
			FR	2208715 A1	28-06-1974
			IT	1002181 B	20-05-1976
			JP	1100768 C	18-06-1982
			JP	49088797 A	24-08-1974
			JP	56045928 B	29-10-1981
			NL	7316397 A	06-06-1974
US 4128708	A	05-12-1978	NONE		
EP 0846707	A	10-06-1998	JP	10158316 A	16-06-1998
			DE	69707623 D1	29-11-2001
			EP	0846707 A1	10-06-1998
			US	6130299 A	10-10-2000
EP 0304088	A	22-02-1989	DE	3877859 D1	11-03-1993
			DE	3877859 T2	02-09-1993
			EP	0304088 A1	22-02-1989
			HK	1000666 A1	17-04-1998
			JP	1158012 A	21-06-1989
			JP	2117466 C	06-12-1996
			JP	8022881 B	06-03-1996
			KR	9108275 B1	12-10-1991
			US	5096970 A	17-03-1992

Form PCT/JP01/10 (patent family member) (July 1999)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE		Dés. internationale No PCT/EP 01/12489
A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C08F136/08 C08F136/04 C08F4/54		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) on a la bon selon le classement relatif et la CIB		
B. DEMANDES SUR LEQUELS LA RECHERCHE A PORTE DOCUMENTATION RELEVANTE CONSTATÉE (y compris les caractéristiques des systèmes de classement)		
CIB 7 C08F		
Documentation consultée autre que la documentation nationale dans la mesure où des documents relatifs aux données ont été fournis à partir de recherches		
Base de données électroniques consultées au cours de la recherche internationale (non de la base de données, si et seulement, bases de recherche officielles)		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	No. des revendications visées
X	US 3 864 278 A (LA HEIJ GERARDUS E ET AL) 4 février 1975 (1975-02-04) colonne 3, ligne 57 - ligne 59 exemple 1	1-4
A		1-15
X	US 4 128 708 A (LIAKUROVICH ALEXANDR G ET AL) 5 décembre 1978 (1978-12-05) colonne 5, ligne 40 - ligne 42 exemple 6	1-4
A		1-15
A	EP 0 846 707 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 10 juin 1998 (1998-06-10) page 3, ligne 3 - ligne 15 page 5, ligne 20 - ligne 48 page 6, ligne 7 - ligne 34 exemples 1, 20 revendications 1-10	1-15
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir le suite de cette C pour le fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de famille de brevets sont indiqués en annexe		
* Désignations spéciales de documents cités "A" document classé dans l'un des groupes de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document proposé pour un dépôt sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une invention ou pour une raison spéciale (elle ou l'invention) "O" document en référence à une description orale, à un exposé, à une exposition ou aux autres sources "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document mentionné après la date de dépôt international ou la date de priorité et s'ajoutant à l'état de la technique pertinent, mais cité pour compléter le principe ou la forme concernant la base de l'invention "C" document particulièrement pertinent, lequel, bien que n'étant pas cité comme document de référence, ne peut être considéré comme document de référence technique "Y" document particulièrement pertinent, lequel, bien que n'étant pas cité comme document de référence technique, ne peut être considéré comme document de référence technique "A" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expiration du présent rapport de recherche internationale
28 mars 2002		10/04/2002
Noms et adresse postale de l'administrateur chargé de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.O. 5910 Pohlmann 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel (+31)-(0) 240-340-3410, Tlx 31 631 epo NL Fax (+31)-(0) 240-340-3418		Fonctionnaire autorisé Denis, C

Formule internationale (publiée le 10/04/2002)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE		Dem. internationale No PCT/EP 01/12489
C. (autre) DOCUMENTS CONSIDERES POUR LE TITRE		
Classification	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 304 088 A (ASAHI CHEMICAL IND) 22 février 1989 (1989-02-22) page 4, ligne 26 -page 5, ligne 32 page 7, ligne 43 -page 8, ligne 47 exemples 1,5 revendications 1-27	1-15

Formule PCT/EP 01/12489 (date de la demande internationale 1989)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 Dem. internationale No
 PC... 01/12489

Document brevet cité ou rapport de recherche	Date de publication	Nombre(s) de la famille de brevets	Date de publication
US 3864278 A	04-02-1975	GB 1406620 A	01-10-1975
		BE 807698 A2	24-05-1974
		CA 1013896 A1	12-07-1977
		DE 2360152 A1	06-06-1974
		FR 2208715 A1	28-06-1974
		IT 1002181 B	20-05-1976
		JP 1100768 C	18-06-1982
		JP 49088797 A	24-08-1974
		JP 56045928 B	29-10-1981
		NL 7316397 A	06-06-1974
US 4128708 A	05-12-1978	AUCUN	
EP 0846707 A	10-06-1998	JP 10158316 A	16-06-1998
		DE 69707623 D1	29-11-2001
		EP 0846707 A1	10-06-1998
		US 6130299 A	10-10-2000
EP 0304088 A	22-02-1989	DE 3877859 D1	11-03-1993
		DE 3877859 T2	02-09-1993
		EP 0304088 A1	22-02-1989
		HK 1000666 A1	17-04-1998
		JP 1158012 A	21-06-1989
		JP 2117466 C	06-12-1996
		JP 8022881 B	06-03-1996
		KR 9108275 B1	12-10-1991
		US 5096970 A	17-03-1992

フロントページの続き

(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, S K, SL, TJ, TM, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(74) 代理人 100082005

弁理士 熊倉 禎男

(74) 代理人 100065189

弁理士 矢野 嘉一

(74) 代理人 100074228

弁理士 今城 俊夫

(74) 代理人 100084009

弁理士 小川 信夫

(74) 代理人 100082821

弁理士 村社 厚夫

(74) 代理人 100086771

弁理士 西島 孝喜

(74) 代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(72) 発明者 ロウブリー フィリップ

フランス エフー 6 3 2 0 0 マルサ リュー デュ ラ ボメレエ 4

Fターム(参考) 4J015 DA05 DA14

4J100 AS03P CA01 CA15 FA08 FA09 FA28

4J128 AA01 AB00 AC49 BC16B BC27B CB03A EB14 EC01 FA01 FA02

GA01 GA11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.